

SZAKDOLGOZAT

Dr. Kovács Ferenc
Hulladékkezelési és -hasznosítási szak

Gödöllő
2023



**Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem
Szent István Campus
Hulladékkezelési és -hasznosítási Szak**

**PIROLÍZIS OLAJOK FELHASZNÁLHATÓSÁGÁNAK
VIZSGÁLATA A KŐOLAJIPARBAN**

**Belső konzulens: Dr. Gulyás Miklós
egyetemi docens**

**Készítette: Dr. Kovács Ferenc
189607
levelező tagozat**

Környezettudományi Intézet / Talajtani Tanszék

**Gödöllő
2023**

NYILATKOZAT

a szakdolgozat nyilvános hozzáféréséről és eredetiségéről

A hallgató neve: _____ Dr. Kovács Ferenc _____
A Hallgató Neptun kódja: _____ I89607 _____
A dolgozat címe: _____ Pirolízis olajok felhasználhatóságának vizsgálata a
kőolajiparban _____
A megjelenés éve: _____ 2023 _____
A konzulens tanszék neve: _____ Talajtani Tanszék _____

Kijelentem, hogy az általam benyújtott záródolgozat/szakdolgozat/diplomadolgozat/portfólió¹ egyéni, eredeti jellegű, saját szellemi alkotásom. Azon részeket, melyeket más szerzők munkájából vettem át, egyértelműen megjelöltem, s az irodalomjegyzékben szerepeltettem.

Ha a fenti nyilatkozattal valótlant állítottam, tudomásul veszem, hogy a Záróvizsga-bizottság a záróvizsgából kizár és a záróvizsgát csak új dolgozat készítése után tehetek.

A leadott dolgozat, mely PDF dokumentum, szerkesztését nem, megtekintését és nyomtatását engedélyezem.

Tudomásul veszem, hogy az általam készített dolgozatra, mint szellemi alkotás felhasználására, hasznosítására a Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem mindenkori szellemi tulajdonkezelési szabályzatában megfogalmazottak érvényesek.

Tudomásul veszem, hogy dolgozatom elektronikus változata feltöltésre kerül a Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem könyvtári repozitori rendszerébe.

Kelt: 2023. év 04. hó 17. nap


Hallgató aláírása

¹ A megfelelő dolgozattípus meghagyása mellett a többi típus törlendő.

KONZULTÁCIÓS NYILATKOZAT

A Dr. Kovács Ferenc (név) (hallgató Neptun azonosítója: I89607) konzulenseként nyilatkozom arról, hogy a záródolgozatot/szakdolgozatot/diplomadolgozatot/portfólió¹ áttekintettem, a hallgatót az irodalmi források korrekt kezelésének követelményeiről, jogi és etikai szabályairól tájékoztattam.

A záródolgozatot/szakdolgozatot/diplomadolgozatot/portfóliót a záróvizsgán történő védelemre javaslom / nem javaslom².

A dolgozat állam- vagy szolgálati titkot tartalmaz: igen nem^{*3}

Kelt: _____ 2023 _____ év _____ 04 _____ hó _____ 26 _____ nap



Gulyás Miklós
egyetemi docens

¹ A megfelelő dolgozattípus meghagyása mellett a többi típus törlendő.

² A megfelelő aláhúzendő.

³ A megfelelő aláhúzendő.

Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés és célkitűzések	6
2.	Az újrafelhasználásra vonatkozó szabályozási környezet az EU-ban	7
2.1.	A tagállamok által elfogadandó uniós törvények.....	7
2.2.	Közelgő uniós jogszabályok a Green Deal teljesítéséhez	10
2.3.	Üzemanyagokra vonatkozó direktívák eredői.....	11
3.	Műanyag és gumi hulladékok elérhetősége és hasznosítási irányok.....	13
4.	Pirolízis technológiák.....	14
4.1.	A pirolízis	15
4.2.	Pirolízis alapanyagai	15
4.3.	Pirolízis technológiák üzemmódjai.....	16
4.4.	Előkezelés.....	17
4.5.	Műveleti paraméterek hatása a termékekre	17
4.6.	Pirolízis termékei.....	17
4.7.	Működő pirolizáló üzemek.....	21
5.	A pirolízis olajok alkalmazhatóságának területei	23
5.1.	Petrolkémia	23
5.2.	Finomítói minőségjavítási és termékekben való hasznosítási lehetőségek.....	26
6.	Összefoglalás	35
7.	Irodalomjegyzék	36

Rövidítések jegyzéke

ETS	Emmision Trading System
EU	Európai Unió
FCC	Fluidkatalitikus krakkolás
HDA	Hidrogénező katalitikus aromás mentesítés
HDPE	Nagy sűrűségű polietilén
HDS	Hidrogénező katalitikus kén mentesítés
HDW	Hidrogénező katalitikus parafin mentesítés
ISCC	International Sustainability and Carbon Certification
kt	1 000 tonna
LDPE	Kis sűrűségű polietilén
LPG	Liquefied Petroleum Gas, autógáz, PéBé
PE	Polietilén
PET	Polietilén-tereftalát
PP	Polipropilén
PS	Polisztirol
PVC	Polivinil-klorid
RCF	Recycled Carbon Fuel
RED II	Renewable Energy Directive 2. kiadás
RFNBO	Renewable Fuels From Non Biological Origin, pl. zöld hidrogén
SUP	Egyszer használatos műanyag
TSZH	Települési szilárd hulladék
UK	Egyesült Királyság

1. Bevezetés és célkitűzések

A gazdaság lineárisról körkörös modellre váltása az EU egyik kulcsfontosságú politikai kezdeményezése. Az újrahasznosított anyagoknak meg kell találni az új felhasználási helyeit. Minden évben több és több hulladék keletkezik hazánkban és az EU-ban. A műanyag és a gumi hulladék sem kivétel ez alól. Szerencsére a műanyag hulladékok esetében növekvő tendenciát mutat a mechanikai újra felhasználás.

Az európai kormányok számos kihívás elé néznek a körforgás biztosítása érdekében (pl. nem lehet 100%-ban mechanikailag újra hasznosítani a műanyagokat). Egyes hulladékok esetében a kémiai újrafeldolgozásra (Chemical Recycling) megoldást kínálhat ezekre a kihívásokra.

A kémiai újrafeldolgozásra legelterjedtebb technológiája a pirolízis, mely során a hulladékot hő hatására elbontják alkotóelemeire.

A pirolízis technológiák fő alapanyaga műanyag vagy gumi és a legnagyobb hozamú terméke a pirolízis olaj. Ezek felhasználása jelenleg nagyon korlátozott, mert nagy mennyiségben tartalmaz mechanikai és egyéb (pl. fém, halogén) szennyeződést.

A pirolízis olajokat főként petrokémiai alapanyagként használják jelenleg, így valósítva meg a körkörösséget a műanyag és gumi termékekénél. Ez kis mennyiség esetén megoldás, de ha nagyobb mennyiségben állnak majd rendelkezésre, további műveletekre lesz szükség az üzembiztonság érdekében.

A hulladék ipartól első hallásra távol eső üzemanyag és megújuló direktívák is előírják, hogy a biológiai eredetű alapanyagokon kívül hulladékstátuszban levő áramokat is be kell vonni az üzemanyagok gyártásába. Az így előállított üzemanyagok CO₂ lábnyoma jelentősen kisebb a fosszilis alapon előállított motorhajtóanyagokénál, ezzel járulva hozzá, hogy elérjük az EU legfőbb célkitűzését a karbonsemlegességet (2050-re).

Dolgozatomban bemutatom szabályozási környezetet, ami a fő hajtóereje a pirolízisnek. Kitekintést teszek a hulladékok elérhetőségére, kifejezetten a műanyag és gumi pirolízis szempontjából. Néhány példán keresztül vázolom a pirolizáló technológiákat, majd minőségi és mennyiségi kérdésekre adok választ. Bemutatom azokat az üzemeket a finomítás és petrokémia területén, ahol helye lehet a pirolízis olajoknak. Ezen információk alapján összegyűjtöm azokat az okokat, amik miatt jelenleg a pirolízis olajok csak igen kis mennyiségben elérhetőek és még kisebb mértékben hasznosulnak új termékként. Javaslatokat teszek a pirolízis olajok minőségjavításra, melyek révén új felhasználási területek nyílhatnak, ezzel segítve a termékek karbon lábnyom csökkentést.

2. Az újrafelhasználásra vonatkozó szabályozási környezet az EU-ban

Az Európai Unióról szóló szerződés alapján a környezet és a hulladék gazdálkodás irányelvei az Unió és a tagállamok megosztott hatáskörén alapul. Ennek értelmében a tagállamok az EU-n belül közösen határozzák meg a hulladékkal és a hulladékgazdálkodással kapcsolatos közös célokat és keretfeltételeket. A következő lépés e harmonizált szabályok nemzeti jogban történő elfogadása, valamint jogi és pénzügyi ösztönzők/büntetések a piaci szereplők általi végrehajtás biztosítása érdekében. Várhatóan a következő években a szabályozási környezet több tényező miatt gyökeres változásokon megy keresztül:

- **Tagállamok által elfogadandó uniós jog:** Az elmúlt 5 év során az Európai Unió egy összetett hulladékgazdálkodási jogszabálycsomagban állapodott meg. Ez több európai irányelvet is tartalmaz, amelyek meghatározzák a következő 10-15 év követelményeit. Jelenleg ezeken szabályok adoptálása folyik a nemzeti kormányok szintjén.
- **Közelgő EU-szabályok:** a Green Deal-lel új körforgásos gazdasági cselekvési terv indult, azzal a kezdeményezéssel, hogy új célok, kötelezettségek kerüljenek bevezetésre. Felül kell vizsgálni a jogszabályok további alakításának szükségességét, a szabályozási akadályok felszámolására, az újrahasznosított anyagok iránti piaci kereslet megteremtésére. Ezek vélhetően jobb erőforrás-hatékonyságot és a nagyobb körforgást eredményez, mellyel az EU 'net zero', azaz a klímasemlegességi célja elérhetővé válik.
- **Finanszírozás:** Az új európai költségvetés; a speciális helyreállítási és rugalmassági alappal együtt várhatóan különös hangsúlyt fektet a Green Deal-hez igazodó tevékenységekre, beleértve az újra felhasználást is.

2.1. A tagállamok által elfogadandó uniós törvények

A következő 10-15 év nemzeti jogszabályokat alakító kulcsfontosságú uniós irányelvek közé tartozik a Hulladék Keretirányelv ([http 1](#)), a Hulladéklerakókról szóló Irányelv ([http 2](#)), a Csomagolásról és a csomagolási hulladékokról szóló irányelv ([http 3](#)), az Egyszer használatos műanyagokról szóló irányelv ([http 4](#)).

- a) A szabályozási változtatások hatása a pirolízis nyersanyagaira: Ha a tagállamok megfelelnek a fent felsorolt új/felülvizsgált hulladékirányelvek követelményeinek, akkor valószínű, hogy nagyobb mennyiségű szelektív hulladék áll majd rendelkezésre

újrafeldolgozásra, amihez új újrafeldolgozási kapacitások kellenek; a hulladékáramok száma várhatóan növekedni fog, és a vegyes települési hulladék összetétele várhatóan megváltozik.

- A települési hulladékot elkülönítetten kell gyűjteni újra felhasználás és hasznosítás céljából. Az égetés, amennyiben az energiahatékonysága 0,6 felett van a hasznosításként értendő. Ezen kívül, ha az elgázosítás és a pirolízis ha az energiahatékonysága 0,6 felett van az újra felhasználásként értendő. A szelektíven gyűjtött hulladékok elégetése csak az utólagos kezelési műveletekből származó hulladékok esetében megengedett, valamint azon hulladékok esetében, amelyeknél az égetés a legjobb környezeti teljesítményt nyújtja.
- A jelenlegi keretrendszeren alapuló újrafeldolgozás definíciója technológiasemleges, és magában foglal minden olyan technológiát, amellyel a hulladékanyagokat termékekké, anyagokká vagy alapanyagokká (de nem elsősorban üzemanyaggá) dolgozzák fel.
- Fokozatosan növekvő célkitűzések, amelyeket a tagállamoknak teljesíteniük kell a települési hulladék és a csomagolási hulladék újra felhasználásra vonatkozóan (lásd 1. táblázat).
- A kommunális hulladékok nagyobb részét szelektíven gyűjtik, mivel a műanyag, üveg, papír és fém mellett 2025-től a biohulladékot és a textíliát is külön kell gyűjteni.
- A csomagolóanyagok esetében a tagállamoknak be kell vezetniük az EPR (Extended Producers' Responsibility) rendszereket.
- A biológiailag lebomló hulladékok, a szelektíven gyűjtött hulladékok és 2030-tól a hasznosítható hulladékok lerakása nem megengedett. A hulladéklerakást általában minimálisra csökkentik, és 2035-re 10%-ban korlátozzák.

Néhány változás várhatóan csökkenti a hasznosítható hulladék mennyiségét a szokásos üzletmenethez képest, különösen az egyszer használatos műanyagok és különösen a csomagolási szegmensben.

1. Táblázat Hulladékcélok és kötelezettségek 2020-2035

	2020	2025	2030	2035
Települési szilárd hulladék újra felhasználás% papír, műanyag, üveg, fém minden TSZH	50%	55%	60%	65%
műanyag csomagoló újra felhasználás%		50%	55%	
Lerakás max. % alapérték (1995)	35% biolebomló hulladéokra		újra felhasználható anyag lerakása nem engedélyezett	10% általánosan
Égetés	szelektíven gyűjtött hulladék esetén nem engedélyezett	lehetséges ETS bevonás (2022-2025)		
Szelektív gyűjtés	műanyag, papír, fém	Textil, szerves hulladék		
Egyszer használatos műanyagok Single Use Plastics (SUP)		77% PET begyűjtés újrahasznosításra		90% egyszer használatos üveg (3 L-ig) begyűjtés újrahasznosításra

b) A szabályozás kiszámítható és növekvő keresletet teremt egyes újrahasznosított anyagok iránt, amelyek pirolízissel állíthatók elő: Az egyszer használatos műanyagokról szóló irányelv 2025-től új típusú kötelezettséget vezetett be a PET-palackok piacán a PET- újrafeldolgozás fellendítése érdekében. A második lépést 2030-ra vezetik be minden italospalack esetében. Ez a kötelezettség egy éves, országos szintű kötelezettség, amelyet a tagállamoknak teljesíteniük kell. A tagállamok várhatóan kötelezni fogják az italokat árusító cégeket a részben újrahasznosított anyagokból készült csomagolás használatára. Az újrahasznosított műanyagok általános felhasználása érdekében minden ágazatban az Európai Bizottság önkéntes vállalási rendszert indított.

Várhatóan nem enyhülnek az élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő műanyagok, köztük az italos palackok és élelmiszer tárolók, dobozok minőségi követelményei, ehelyett a vegyszerekre vonatkozó európai szakpolitikai cél még várhatóan szigorodni fog, így az

élelmiszerrel érintkezésbe kerülő minőségű újrahasznosított anyagok iránti kereslet várhatóan növekedni fog.

A hulladékirányelvek követelményeinek és a céloknak való megfelelés érdekében az EU tagországai dolgoznak az irányelvek elfogadásán. A követelményeknek megfelelő hulladékgazdálkodási műveletek megkönnyítésére felhasználható gazdasági eszközök közé tartozik a megemelt lerakási díj; „átutalásos fizetés” rendszerek; fiskális ösztönzők a „kívánt” termékekre az újrahasznosított anyagokból készült termékek esetében; betét-visszatérítési konstrukciók, infrastruktúra-fejlesztés uniós források felhasználásával; fenntartható termékbeszerzés, a K+I fiskális támogatása stb. Minden hulladékgazdálkodási projekt gazdasági életképessége ezektől az intézkedésektől függ.

2.2.Közelgő uniós jogszabályok a Green Deal teljesítéséhez

Az EU 2019-ben új növekedési stratégiát, a Green Deal-t jelentette be ([http 5](http://5)). Ennek fő célja a szén-dioxid-semlegesség elérése 2050-re. A Green Deal keretében az Európai Unió célja, hogy a körforgásos gazdaságot az élenjáróktól a „főáramú gazdasági szereplőkké” emelje, amely várhatóan 2050-re döntően hozzájárul a klímasemlegességhez, és elválasztja a gazdasági növekedést az erőforrás-felhasználástól. A Bizottság körforgásos gazdasági cselekvési tervében megfogalmazott kiemelt stratégiai cél a körforgásos anyaghasználati arány megkétszerezése a következő évtizedben. E cél elérése érdekében az új uniós fellépések a másodlagos nyersanyagok európai piacának megteremtésére, a termékek újrahasznosított tartalom növelésére, a jó minőségű újrafeldolgozás lehetővé tételére, a szén-dioxid- és környezeti lábnyom csökkentésére, valamint a termékek jobb fenntarthatósági teljesítményű termékek jutalmazására összpontosítanak.

A stratégiai cél elérése érdekében a Bizottság 2020 márciusában új cselekvési tervet vezetett be a körforgásos gazdaságra vonatkozóan, és a cselekvési tervvel összhangban megkezdte néhány jogszabály felülvizsgálatát. A változás legfontosabb területei: a csomagolásra vonatkozó alapvető követelmények annak érdekében, hogy 2030-ra minden csomagolás újra felhasználhatóvá vagy újrahasznosíthatóvá váljon; az újrahasznosított tartalom és az újrahasznosíthatóság meghatározása, az újrahasznosított tartalomra vonatkozó kötelezettség meghatározása; a termékek újrahasznosított tartalmának mérésére/jelentésére szolgáló módszerek kidolgozása; hulladékszállítás a hulladék EU-n belüli jobb határokon átnyúló mozgásának lehetővé tétele érdekében; további hulladékcsökkentési célokat meghatározott folyamatokra vonatkozóan.

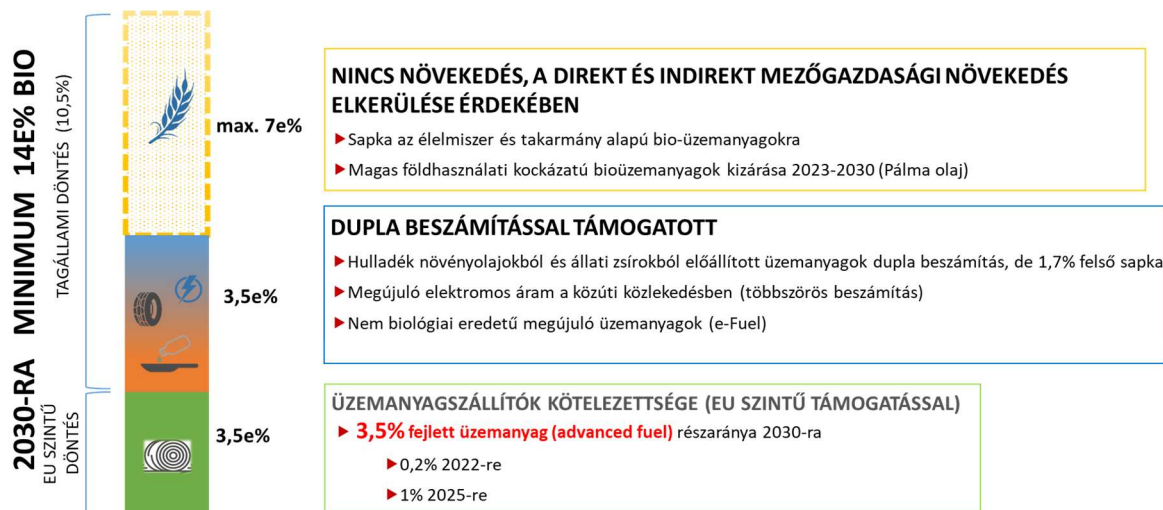
Ezek a változások valószínűleg további előnyökkel támogatják majd az újra felhasználást, mivel a jó minőségű újrahasznosított anyagok iránti kereslet várhatóan fokozatosan növekedni fog.

Valószínű, hogy robusztus módszertant fognak kidolgozni a kémiai újrafeldolgozás éghajlati hatásának kiszámítására. Ez a módszer lenne az alapja a pénzügyi támogatásra való jogosultságnak, amely valószínűleg azokra a kémiai újra felhasználási eljárásokra korlátozódik, amelyek karbon lábnyoma alacsonyabb, mint a fosszilis alapanyagból történő műanyaggyártás és az égetés karbon lábnyoma. Ezért elengedhetetlen lesz, hogy a technológiák, pl. pirolízis technológiák alacsonyabb életciklus-kibocsátást mutassanak be, mint az égetés és a tiszta műanyagok előállítása, amint azt az éghajlatváltozás mérsékléséhez hozzájáruló fenntartható gazdasági tevékenységekről szóló taxonómiai felhatalmazáson alapuló jogi aktus tervezete is felvázolja.

Megjegyzés: jelenleg anyagszámla alapon történik az újrahasznosított anyagok elszámolása. (Pl. ISCC Plus rendszere)

2.3. Üzemanyagokra vonatkozó direktívák eredői

A RED II – azaz a megújuló energiákra vonatkozó direktíva második kiadása az 1. ábrával szemléltethető a legjobban (http 6). Megj.: 2020-ra a cél az volt, hogy az EU-ban 10e% bio üzemanyag legyen a forgalomba hozott üzemanyagokban.

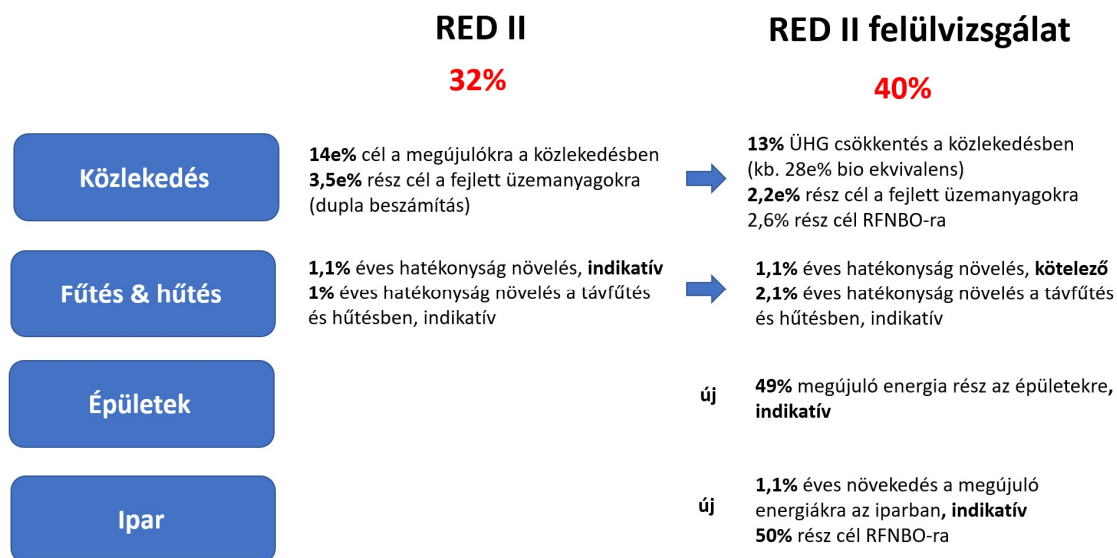


1. Ábra REDII célok 2030-ra

Az új verzióban (II) a hagyományos üzemanyagok (pl. biodízel-FAME, etanol) mennyisége nem változik, mert a mezőgazdaság így is túlterhelt és felismerték, hogy az élelmiszer alapú,

vagy a takarmány alapú bioüzemanyag gyártás nem etikus, azaz ne vegyük el magunktól az élelmet a bioüzemanyagok gyártása miatt. Tehát a korábbi szint (7e%) nem növelhető tovább. Mivel a teljes bio kötelezettségen emeltek, így új alapanyagokból történő bioüzemanyag előállítására van szükség. Ezek egy része nem újkeletű, hiszen pl. használt sütőolajból eddig is készült biodízel, még Magyarországon is. Új alapanyag pl. az állati zsír. Mivel a zsírokat alkotó trigliceridek jellemzően telített zsírsav-molekulákból állnak. Ha ezeket a hagyományos biodízel gyártási (átészterezési) eljárásokkal alakítanánk át, a belőle gyártott biodízel a hazai éghajlaton nem lenne használható a hidegfolyási tulajdonságai miatt. De más eljárásokkal, pl. katalitikus hidrogénezéssel jó minőségű gázolajat lehet belőle előállítani. Új üzemanyag lehet még a nem biológiai eredetű megújuló üzemanyag. Első hallásra furá lehet, hogy nem biológiai és mégis a bio részben számolható el. Ilyen lehet például az ún. e-Fuel. Ez egy szintetikus üzemanyag, amit a levegőből származó CO₂-ből és zöld hidrogénből állítanak elő. A következő üzemanyag csoport a fejlett üzemanyagoké (Advanced Fuel). Ezen csoportot a RED II direktíva 'IX A' melléklete tartalmazza. Ez a lista folyamatos felülvizsgálat alatt van és bővül. Jellemzően olyan hulladékok vannak itt felsorolva, melyeknek van biológiai eredete és más semmilyen technológiában nem lehet használni termékként/alapanyagként. Pl. mag héjjok, vágóhídi hulladékok, pálmaolaj gyártás olajos hulladéka stb. Furán hangzik, de a gumi hulladék is ide tartozik, mert a gumiabroncs tartalmaz természetes kaucsukot is. Így a gumiból előállított pirolízis olaj egy része lehet fejlett üzemanyag alapanyaga (a bio tartalmú része). Néhány tagországban (pl. Hollandia, vagy UK, míg ki nem léptek) a gumi pirolízis olaj név szerint szerepel a fejlett üzemanyag listán.

Ezt a direktívát a Green Deal intézkedéscsomag felülírta 2021-ben, abban a tekintetben, hogy a korábbi energia % helyett mindenhol a CO₂ elkerülést/megtakarítást kell figyelembe venni. azaz a teljes bio kalkulációt új alapokra helyezték. A 2. ábrán a közlekedés résznél jól látható (http 7), hogy a 13%-os CO₂ megtakarítás kb. 28e% bio-tartalomnak felel meg, ami azt jelenti, hogy a korábbi verzió (14e%) dupláját kell teljesíteni.



2 Ábra Geen Deal szektor célok

A RED II direktíva már rendelkezett azon üzemanyagokról is, melyek hulladékokból állítanak elő, de nem rendelkeznek biológiai tartalommal. Ezeket az ún. Recycled Carbon Fuel-eknek (továbbiakban RCF) nevezik. Például a gumi pirolízis olaj nem biológiai eredetű része. Megj.: ezek nem fizikai elkülönítést jelentenek, hanem adminisztrációs megkülönböztetést. Azaz 1 tonna gumi pirolízis olaj X%-a (bizonyított biológiai tartalommal rendelkező része) fejlett üzemanyag alapanyaga, Y%-pedig nem biológiai eredetű, tehát RCF címkét kap. ($X+Y=100\%$) Az auditált gyártók ezek alapján állítják ki a termék tanúsítványát, amelyet a végső felhasználásig (üzemanyag értékesítés) minden szereplő tovább ad.

3. Műanyag és gumi hulladékok elérhetősége és hasznosítási irányok

Ebben a részben röviden bemutatom a pirolízis alapanyagául szolgáló anyagáramok mennyiségét Magyarországon. Sajnos az adatokban van bizonytalanság mert az elmúlt években több átalakuláson ment át a hulladékrendszer idehaza.

A műanyag és gumi hulladékok keletkezésének és felhasználásának számait az országos hulladékgyűjtési és hasznosítási tervekből gyűjtöttem (2. és 3. táblázat). Az elmúlt három év adataiból látszik, hogy mind a gumi, mind a műanyag hulladékok mennyisége erősen növekszik (leszámítva a 2021 évet a Covid19 miatt). A táblázatokból az is jól kiolvasható, hogy az újra felhasználásban is bőven van potenciál, tehát a pirolizáló technológia létesítésében gondolkodó

vállalatoknak biztos van/lesz alapanyaga. (persze csak akkor, ha sikerül megállapodni a hulladék rendelkezésre bocsátásáról a MOHU-val, vagy a Magyar Állammal)

2. Táblázat Gumi hulladékok keletkezése és hasznosítása Magyarországon (http 8; 9; 10; 11)

	2020	2021	2022	2023 fél év
Összes gyűjtés és hasznosítás mennyisége (tonna)	66 415	56 600	81 061	53 235
Gyűjtés és őrlés útján történő tervezett hasznosítás kollektív kibocsátók tekintetében (tonna)	15 000	8 000	14 000	5 000
Gyűjtés és pirolízis útján történő tervezett hasznosítás kollektív kibocsátók tekintetében (tonna)	3 000	7 000	9 000	3 500

3. Táblázat Műanyag hulladékok keletkezése és hasznosítása Magyarországon

(http 8; 9; 10; 11)

	2020	2021	2022	2023 fél év
Évi kibocsátás terv (tonna)	359 699	350 933	491 525	240 353
Összes anyagában hasznosítás (tonna)	123 090	173 000	166 170	90 708
Energetikai hasznosítás (tonna)	75 000	75 300	75 300	37 650
Összes hasznosítás (tonna)	198 090	248 300	241 470	128 358
Hasznosítási arány, %	55%	70%	49%	53%

4. Pirolízis technológiák

A pirolízis - az anyagok hőbontása magas hőmérsékleten inert atmoszférában. Ezt a technikát széles körben használják a kőolajfinomításban és a petrokémiai iparban a kevésbé értékes anyagáramok értékesebb termékekké alakítására. Ha hulladék áráramra alkalmazzák, az kémiai-újra felhasználásnak (Chemical Recycling-nak) minősül. Az ilyen feldolgozás fő előnye, hogy a belőle előállított termék terjesen egyenértékű a kőolaj alapú polimerre, és bármilyen célra felhasználható. Környezetvédelmi szempontból a pirolízis kevésbé kedvező, mint a mechanikai újra felhasználás, mivel nagyobb az energiaigénye és így a CO₂-lábnyoma. Ebből kifolyólag a fő irány, hogy a mechanikusan újrahasznosítható műanyagokat mechanikusan újra kell hasznosítani.

A mechanikusan újrahasznosítható műanyagokon kívül még mindig számos potenciális nyersanyag létezik a pirolízishez, mint például a többrétegű vagy több anyagból álló termékek,

a magasabb lebomlású polimerek stb. Szinte minden szerves anyag pirolizálható, de a dolgozatban kifejezetten a műanyag és gumi hulladékok pirolízisével foglalkozom.

4.1.A pirolízis

A hulladékokat mindenképp előkezelésnek kell alávetni, hogy a technológiára ártalmas anyagok ne kerüljenek a rendszerbe. Pl. papír, fém, címke stb. Az előkezelés során a hulladékot a technológia által előírt méretőre aprítják. A műanyagok esetében néha újra is granulálják, ha az előkezelő és a pirolizáló technológia között nagyobb a távolság.

A műanyagok esetében az alapanyagot előolvasztják és így táplálják pirolízisreaktorba, míg a gumi esetében nincs szükség előolvasztásra. A reaktorok jellemzően 400-700 °C közötti hőmérsékleten működnek. Általános megállapítás, hogy minél magasabb a reaktor hőmérséklete, annál, nagyobb a gázhozam és kisebb a folyadékhozam. Az eljárás szilárd szén jellegű anyagot (kormot), olaj- vagy viaszszerű folyékony terméket (pirolízis olaj), valamint nem kondenzálható gázt (pirolízis gázt) eredményez (Kusenberg, 2020).

A nem kondenzálható gázokat elégetik a pirolízis energiaszükségletének fedezésére. Egyes esetekben frakcionáló berendezést telepítenek a nyers pirolízis olaj könnyű, közepes és nehéz olajokká történő kinyeréséhez. A különböző termékek kibocsátási minőségét és hozamszerkezetét számos tényező befolyásolja, mint például a hőmérséklet, tartózkodási idő, reaktor típusa, alapanyag összetétele, katalizátor stb., de általában az olajfrakció adja a termék 70-85%-át. A szilárd maradék mennyisége a nyersanyag szennyezettségi szintjétől függ.

A pirolízis egység nem igényel jelentős telephelyen kívüli létesítményeket, mivel energiaszükségletének nagy részét a megtermelt gázfrakció hasznosításával tudja fedezni. A továbbiakban a pirolízis technológiákat különböző szempontok szerint csoportosítom.

4.2.Pirolízis alapanyagai

A technológiákat általában a felhasznált alapanyagokkal jellemzik. Pl. Műanyag vagy gumi pirolizáló. A hulladékáramok összetétele pedig erősen befolyásolja a pirolízis termék összetételét. Műanyagok kémiai újra felhasználási célokra a poliolefinok (HDPE, LDPE, PP) és a polisztirol (PS) az előnyben részesített alapanyagok (Nexant report, 2020). A technológiai korlátok miatt más polimerek, mint például a PET vagy a PVC szigorúan korlátozott az alapanyag specifikációiban, ezért a pirolízis előválogatást és előkezelést igényel ezen anyagok és szennyeződések eltávolítására. A PET vagy a PVC pirolizálása során oxigén és klór tartalmú

vegyületek keletkeznek. A pirolízis olajban ezek a vegyületek nem kívánatosak, mert a további feldolgozás során alkalmazott katalizátorokat mérgezik.

A legtöbb műanyag pirolizáló technológia >90% PE és PP tartalmú alapanyag összetételt kér, ellenkező esetben garanciavesztés áll fenn, amit minden befektető el akar kerülni. Ennek fényében, pedig az EU-ban elég nehéz az ilyen technológiák elterjedése, mert az ilyen tisztaságú hulladékot tovább kell válogatni PE és PP-re, majd mechanikai újrahasznosítással feldolgozni.

A gumi pirolízis esetén az alapanyagokat két fő csoportra lehet osztani személy és tehergépjármű abroncsokra. A fő különbség az összetételükben van. Lásd 3. ábra ([http 12](http://12)).



3. Ábra Személy és tehergépjármű gumiabroncsok összetétele

A gumiabroncs gyártása során jelentős mennyiségű kén is kerül a termékbe, hiszen a vulkanizációs reakciókhoz ez elengedhetetlen. Az alkalmazott adalékok jelentős része pedig valamilyen halogént tartalmaz, régebben Klór, napjainkban inkább Bróm és Fluor. Természetesen ezek a vegyületek is erősen mérgezőek, nem csak az emberi szervezetre, hanem a katalitikus rendszerekre is. A gumi pirolizáló üzemekben gyakran műanyag hulladékokat is feldolgoznak, hiszen a műanyagban kevesebb olyan szennyezőanyag van, ami a technológiát negatívan befolyásolná, sőt a termék minőségre pozitív hatása is van (pl. a műanyag nem tartalmaz kenet, így a pirolízis olaj kéntartalmát csökkentheti a jelentősebb mennyiségű feldolgozás).

4.3. Pirolízis technológiák üzemmódjai

A legtöbb pirolízis technológia **szakaszos** üzemű. Ez azt jelenti, hogy egy adott mennyiségű hulladékot bontanak a reaktorban, amikor megszűnik a pirolízis termékek keletkezése a reaktorból leírítik a megmaradt kormot. Jellemzően ilyen technológiákban üstreaktort használnak, melyben keverővel oldják meg az egységes hőeloszlást.

A másik lehetséges üzemmód a **folyamatos** üzem. Ezekben a technológiákban a reaktort folyamatosan látják el hulladékkal és a termékeket folyamatosan veszik el. A jellemző reaktor típus a cső vagy hengeres reaktor. A hőátadást a forgatható reaktorházzal, vagy belső csigarendszerrel oldják meg.

4.4.Előkezelés

A pirolízis alapanyagai részben már említett műanyagok, mint például a PET vagy a PVC szigorúan korlátozott az alapanyag specifikációiban, ezért a pirolízis előválogatást és előkezelést igényel ezen anyagok és szennyeződések eltávolítására.

Az előválogatási és előkezelési lépések ellenére sok szennyezőanyag (pl. heteroatomos vegyületek és fémek élelmiszermaradékokból, adalékanyagokból esetleg címkékből) nem távolítható el, és az alapanyagban marad, ennek következtében a jelentős részük a pirolízis olajban és a koromban is megtalálható. Ezek a szennyeződések további nehézséget jelentenek a pirolízis olajok felhasználhatóságában.

A gumiabroncs hulladékok esetében is szükség van előkezelésre. Az első lépés a mosás, majd megfelelő méretre történik az aprítása. Ezek után a fém és textil részek eltávolítása következik, a fémeket jellemzően mágneses szeparátorral, míg a textilt gravitációs elválasztással.

4.5.Műveleti paraméterek hatása a termékekre

A legtöbb pirolizáló technológia nem használ katalizátort a reakciókhoz. A keletkező termékek minőségét és hozamszerkezetét számos tényező befolyásolja, mint például a reaktor hőmérséklet, tartózkodási idő, reaktor típusa, alapanyag összetétele stb. A működési hőmérséklet meghatározza a végtermékek összetételét. Ha a korom- és gázkomponensek előállítása előnyös, akkor a reakciót 500°C-nál magasabb hőmérsékleten végzik. pirolízis olaj maximalizálásához a 300-500°C intervallum javasolt. A reakció kinetikája katalizátorral befolyásolható. A katalizátor jelenléte szűkítheti az előállított szénhidrogének molekulatömegeloszlását, és csökkentheti a szükséges reakcióhőmérsékletet.

4.6.Pirolízis termékei

A pirolízis szilárd kormot, olaj- vagy viaszszerű folyékony terméket, valamint nem kondenzálható gázt eredményez. A pirolízis termékek átlagos hozama széles tartományban

változik. Az olajfrakció általában 65-85v/v%, a szilárd maradék mennyisége az alapanyag minőségétől és a nyersanyag szennyezettségi szintjétől függ. Azok a technológiák, amelyek piroolaj-kihozatal <70%, lényegesen nagyobb mennyiségű szilárd maradékot (15-25%) termelnek (pl. gumi pirolízis). A műanyagok esetében csak kb. 3-5 % szilárd termék keletkezik. A nem kondenzálható gázok általában a pirolízis termékek 5-15%-át teszik ki.

Pirolízis olaj:

A pirolízis olaj igen széles spektrumú és összetett szénhidrogén-keveréket tartalmaznak, úgymint paraffinokat, olefineket, aromás anyagokat és nafténeket (4. táblázat); mégpedig széles szénatomszám tartományban. A pirolízis olajok összetétele nagy mértékben függ a technológia műveleti paramétereitől és az alapanyag minőségétől. További érdekesség, hogy nagyszámú izomerrel és jelentős elágazási fokú vegyületeket is tartalmaznak. Így teljesen érthető, hogy a pirolízis olajokat gyakran szintetikus kőolajnak hívják. (Megj.: a kőolaj nem tartalmaz olefineket, azok csak a kőolaj feldolgozása során keletkeznek.)

4. Táblázat Pirolízis olajok csoportösszetétele

csoportösszetétel	v/v%
paraffin	15-50
olefin	12-72
naftén	10-30
aromás	1-70

Alapanyagtól függően jelentős mennyiségű heteroatomot (pl. S, N, Cl, stb.) és fémszennyeződést (Si, Fe, Zn, Na, stb.) is tartalmazhat az olaj. Jellemzően a műanyagokból nyert pirolízis olaj kisebb mennyiségű fém és heteroatom jellegű szennyeződést tartalmaz, mint a gumi pirolízis olaj.

Az 5. és 6. táblázatban foglaltam össze az általam vizsgált pirolízis olajok szennyeződéseit, és a 7. táblázat tartalmazza a desztillációs tulajdonságokat.

5. Táblázat Műanyag pirolízis minták fém és klór tartalma

mg/kg	A	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Al	<0,1	39,9	6,9	11,4	32	36	49
Ca	<0,1	355	28	79,1	-	-	-
Fe	2,7	67,2	20,1	20	-	-	24
Na	<0,1	-	-	-	-	-	-
Ni	3,7	-	-	-	-	-	-
P	17,7	10,5	5,6	5,1	<1	6	15
Si	25,9	<5	100	122	17	23	52
K	<0,1	-	-	-	-	-	-
Mg	-	50	4,5	11,3	-	-	-
Zn	-	80	3,8	5,3	-	-	-
V	-	-	-	-	-	-	17
Cl	51	-	-	-	13	15	11
S	17	40	20	30	22	19	27

6. Táblázat Gumi pirolízis minták fém és klór tartalma

mg/kg	D	E	E1	E2
Al	130	140	-	<15
Ca	-	-	-	70
Fe	9	5	-	
Na	-	-	-	
Ni	-	-	-	
P	24	25	-	20
Si	30	50	-	
K	-	-	-	
Cl	34	82	190	290
S	9 700	9 400	5 300	8 800

7. Táblázat Gumi és műanyag pirolízis minták desztillációs adatai

°C	A	D
Kezdő forráspont	92	28
5 v/v %	137.6	107
10 v/v %	165.0	129
20 v/v %	210.4	173
30 v/v %	250.0	212
40 v/v %	286.2	243
50 v/v %	321.8	280
60 v/v %	349.2	315
70 v/v %	382.6	351
80 v/v %	421.8	387
90 v/v %	465.0	426
95 v/v %	499.0	453
Végforráspont	611.8	517

Pirolízis korom:

A pirolízis során keletkezett szilárd frakciót koromnak nevezik. Ez korom főként egy szénben gazdag mátrixból áll (>50% C tartalom), amely tartalmazza a nyersanyagokban jelenlévő szinte összes szervesetlen vegyületet, valamint jelentős mennyiségű, a pirolízis során keletkező kondenzált mellékterméket, amely szétoszlik a szilárd porózus szerkezetben. A gumi pirolízis során keletkező korom tulajdonságait a 8. táblázatban foglaltam össze. A korom nagyobb mennyiségben tartalmazza a kénvegyületeket (~2%), mint az olaj (~1%).

8. Táblázat Gumi pirolízis korom minőségi adatai

Tulajdonság	Érték
Száraz fűtőérték, MJ/kg	26,8
Kéntartalom, m/m%	1,8
Hamutartalom, m/m %	14,9
Nedvesség tartalom, m/m %	25,9
Szén tartalom, m/m %	57,1

A műanyag pirolízis során keletkező korom kéntartalma nem számottevő. Általában ez a termék elégethető. Ha égetésre használjuk ezt a termékáramot, akkor a hamutartalom 10-20% is lehet, a hulladékban lévő szervesetlen tartalom függvényében.

A szenet aktív szén előállítására, vagy porózus szerkezetének szennyezőanyagok adszorbensként való hasznosítására is lehet használni speciális alkalmazási területeken.

Egy másik lehetőség a szén felhasználására a magas kéntartalmú koksz hígítására, mivel alacsony kéntartalmú a finomítóban keletkező kokszhoz (~4 - 6% kéntartalom) képest. A csökkentett kéntartalmú kokszkeveréket magasabb áron lehet értékesíteni.

Pirolízis gáz:

Általában a pirolízis gáz összetétele erősen függ a pirolízis hőmérsékletétől, a tartózkodási időtől és a nyersanyagtól. A hulladék műanyagok lassú pirolízise során kis mennyiségű gáz keletkezik, amely magas CO₂-, CO- és könnyű szénhidrogén tartalmú. A hőmérséklet emelése a gázhozam növekedését okozza a másodlagos reakciók és a részleges szénbomlás miatt.

A gáz többnyire hidrogént, metánt, etánt, etilént, propánt, propilént, butánt és butilént tartalmaz kis mennyiségű pentánnal és penténnel, és jelentős fűtőértékkel rendelkezik (42 - 50 MJ/kg). A pirolízis gázok is nagy mennyiségben tartalmaznak heteroatomot, főleg kén és nitrogén vegyületek formájában.

A gázt a pirolízis folyamathoz szükséges energiaforrásként használják. Mivel a pirolízis során nagyobb mennyiségű gáz keletkezik, mint ami a folyamat fenntartásához szükséges, a többlet gázt hő- vagy villamosenergia termelésre lehet felhasználni.

Magas paraffintartalma miatt egy másik felhasználási lehetőség a petrokémiai vízgőzös pirolizáló gázfrakcionálójába történő vezetése. Itt az értékes propilént és etilént ki tudják nyerni a gázból és értékes polimer(ek)e)t gyárthatnak közvetlenül.

4.7.Működő pirolizáló üzemek

A 9. és 10. táblázatban foglaltam össze a működő pirolizáló technológiákat, fő szempont volt, hogy a kapacitás legalább 2 kt/év legyen. Ez a mennyiség, már folyamatos működést feltételez.

9. Táblázat Műanyag pirolizáló technológiák (Nexant report, 2020)

Vállalat	Referencia
Plastic Energy (UK)	2db, 7 kt/év kapacitású üzem Spanyolországban
	18 kt/év kapacitású üzem tervezése Hollandiában
	30 kt/év kapacitású üzem tervezése INEOS vegyesvállalattal
	15 kt/év kapacitású üzem tervezése Total-lal Franciaországban
Quantafuel	Teszt berendezés Mexikóban
	20 kt/év kapacitású üzem Hollandiában
AP Chemi	6 db üzem Indiában 1-3 kt/év kapacitás
Alterra Energy	25 kt/év kapacitású üzem Ohio, USA
Nexus Fuels	18 kt/év kapacitású üzem Atlanta, USA
Lummus Technology/ New Hope Energy (cooperáció)	53 kt/év kapacitású üzem Texas USA

10. Táblázat Gumi pirolizáló technológiák

Vállalat	Referencia
New Energy	10 kt/év kapacitású üzem Magyarország
Dron Industries	15 kt/év kapacitású üzem Szlovákia

A **Plastic Energy** a műanyag pirolízis kulcsfontosságú licencadója, mivel technológiájuk az egyik legjobban kifejlesztett és szabadalmi védelemmel rendelkező technológia. 2014 óta a Plastic Energy két saját, 7 kt/év kapacitású, spanyolországi kereskedelmi méretű üzemből növekedett ki úgy, hogy a technológiáját értéksítette az olaj- és gázipar jelentős szereplői számára. A Plastic Energy figyelemre méltó referenciái közé tartozik:

- SABIC –első kereskedelmi pirolízisüzem Hollandiában 18 kt/év kapacitással (kivitelezés alatt). A Plastic Energy által gyártott pirolízisolajat 2019-ben használták először a SABIC hollandiai Geleen telephelyén.
- INEOS –30 kt/év kapacitású új, fejlett műanyag-újrahasznosító létesítmény, amit 2023-ra terveznek indítani
- Total - stratégiai partnerség létrehozása az első kémiai újra felhasználási projekt fejlesztésére Franciaországban 2023-ig, 15 kt/év kapacitással.

A **Quantafuel** 12 éves fejlesztési szakaszon ment keresztül a kutatás-fejlesztés tevékenységektől a kereskedelmi méretekig, a Vitol, a BASF és KIRKBI segítségével. A Quantafuel 2020-ban sikeresen megkezdte a műanyag hulladék kiváló minőségű folyékony termékeké történő átalakítását dán üzemében, 20 kt/év kapacitással.

A legtöbb referenciával a korábban Pyrocrat néven ismert **APChemi** rendelkezik, azonban pirolízis telephelyeik mind Indiában találhatók, és kisebb, 0,9 és maximum 2,2 kt/év közötti éves kapacitással működnek.

Az **Alterra Energy**, korábban Vadxx néven, 25 kt/év kapacitású üzemmel rendelkezik Ohio államban, az Egyesült Államokban, és több mint 10 éves tapasztalattal rendelkezik az alapanyag- és termékminőségi kapcsolatok adatbázisának felépítésében.

New Energy Kft. 10 kt/év kapacitású, kereskedelmi méretű üzemmel rendelkezik Magyarországon. 2020 szeptemberében a BASF megállapodást írt alá a New Energy-vel a használt gumiabroncsokból származó pirolízisolaj átvételéről, valamint egy közös megvalósíthatósági tanulmányról, amely a New Energy szabadalmaztatott pirolízistechnológiájának átvételét célozza meg műanyag hulladék-áramok átalakítására.

A **Dron Industries S.r.o.** 2008 óta működik évi 15 kt használt gumiabroncs feldolgozó kapacitással. A vállalat 2014 óta rendelkezik ISCC tanúsítással is.

Az előző szakaszból látszik, hogy Magyarországon és a környéken sincs műanyag pirolizáló üzem és gumi pirolizálóból is csak kettő van. A működő üzemek finomítói léptékekhez képest nagyon kis kapacitással működnek. A kis mennyiségek összegyűjtése a földrajzi távolságok miatt nem gazdaságos. Ha növelni lehetne a mennyiségeket több üzem telepítésével az már javítana a gazdaságossági mutatókon. Amint a hulladékok elérhetőségénél említettem, van potenciál ilyen üzemek létrehozásában hazánkban és a környező országokban is.

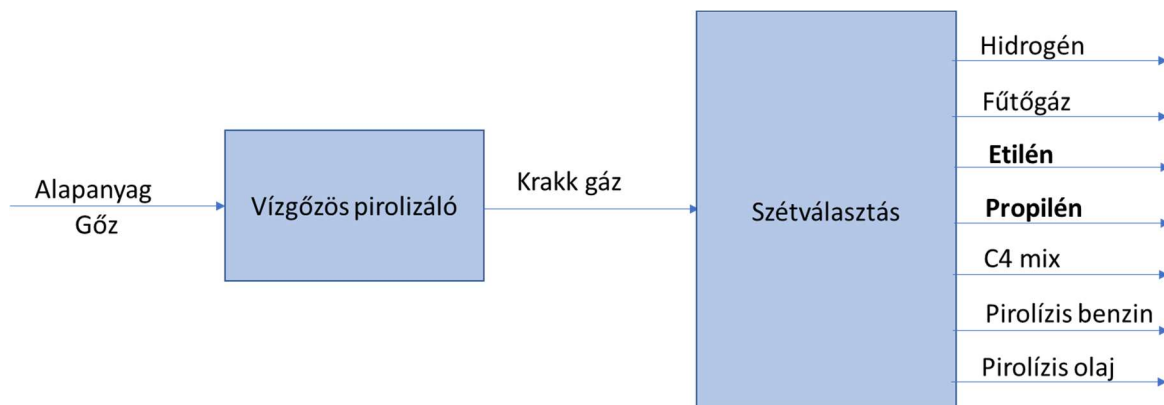
5. A pirolízis olajok alkalmazhatóságának területei

Ebben a fejezetben bemutatom azokat az üzemeket területeket, ahol a pirolízis olajokat fel lehet használni. A két fő területe a petrolkémia és a kőolajfinomító. Értelemszerűen a műanyag gyártás és motorhajtóanyag, illetve petrolkémiai alapanyag előkezelés lehet a kimenetel ezekről a területekről.

5.1. Petrolkémia

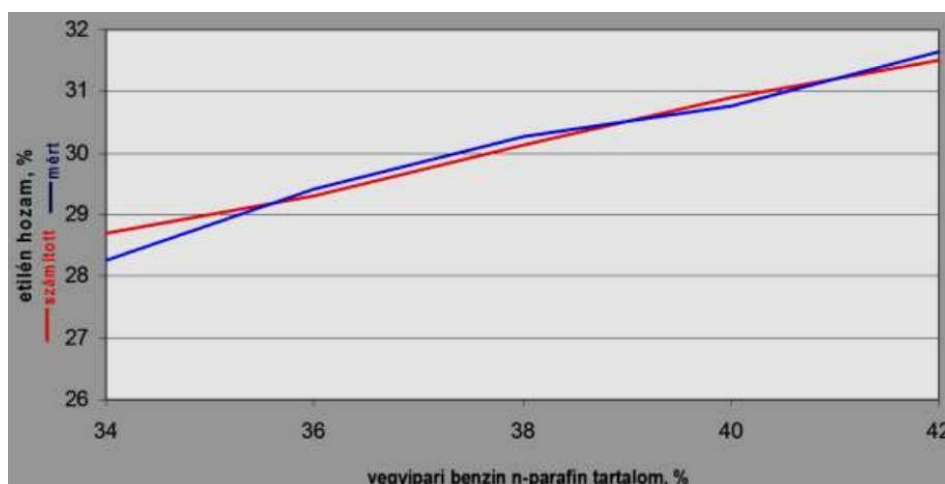
A petrolkémia két fő alapanyagát az etilént és a propilént vízgőzös pirolizálással állítják elő jellemzően vegyipari benzinből 800-850°C-on (http 13). A művelet során alacsony nyomást (2-3 bar) és vízgőzt használnak, mely csökkenti a szénhidrogének parciális nyomását, a

másodlagos reakciókat háttérbe szorítja, és megakadályozza a túlzott kokszképződést. A 4. ábrán látható, hogy a fő termékek (etilén és propilén) mellett sok kísérőtermék is keletkezik. Általában a főtermékek kihozatala együttesen kb. 45%. Az etilént és propilént polietilén és polipropilén gyártásához használják.



4. Ábra Vízgőzös pirolizáló elvi ábrája

Olefineket csak paraffinokból, főleg n-paraffinokból lehet előállítani. Az 5. ábra adatai szerint érdemes törekedni az alapanyag minél magasabb n-paraffin tartalmára. A 4. Táblázat azaz a pirolízis olajok csoportösszetétele, alapján a műanyag és gumi pirolízis olajok csak egy része alakul át értékes etilén és propilén termékké. Ezért fontos a szabályozás figyelemmel kísérése, hogy tömeg allokáció vagy tényleg átalakult mennyiség a visszaforgatott, újrahasznosított rész. Mert ha tömeg allokáció van, akkor a bevitt X tonna műanyag vagy gumi pirolízis olajból előállított X tonna újrahasznosított műanyag keletkezik. Ha ténylegesen átalakult mennyiséget veszük figyelembe, akkor a bevitt X tonna pirolízis olajból Y tonna propilén és Z tonna etilén keletkezik, ahol Y és Z együtt kb. a bevitt X tonna csak ~35-40%-a.



5. Ábra Etilénhozam a vegyipari benzin n-paraffin tartalmának függvényében (http 13)

Ha figyelembe vesszük a műanyag és gumi pirolízis olaj forráspont tartományát, akkor még kevesebb újrahasznosított résszel számolhatunk. Ezt szemlélteti a 11. táblázat.

11. Táblázat. Vízgőzös pirolizáló hozamok különböző alapanyagok esetén

m/m%	Propán	nC4/iC4	Vegyipari benzin	Lepárlási gázolaj
H ₂ +CO	1,7	1,2	1,0	0,7
CH ₄	23,4	21,8	15,4	10,7
C ₂ H ₂	0,7	0,5	0,7	0,3
C ₂ H ₄	39,7	31,7	31,0	24,9
C ₂ H ₆	4,6	3,7	3,4	2,8
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₄	13,3	19,9	16,2	14,3
C ₃ H ₈	7,4	0,7	0,4	0,3
C ₄	4,0	12,9	9,5	9,6
Pirolízis benzin	4,3	6,4	19,3	20,6
Pirolízis olaj	1,1	1,3	3,0	15,8

Ebből a táblázatból jól látszik, hogy minél nehezebb anyagot használnak a vízgőzös pirolízis technológiában, az értékes termék hozama jelentősen csökken. A legelterjedtebb alapanyag a pirolízis benzin Európában. Ennek két oka is van. Az egyik, hogy Európa gépjárműállományának nagyrésze Diesel motorral hajtott, a másik, hogy gázolaj alapanyag esetén a petrokémiai profit erősen kérdőjeles. Megj. a gázalapú vízgőzös pirolizálók a 2000-es évektől jelentek meg a Közel-Keleten, ahol addig a földgáz, mint a kőolajkitermelés melléktermékét, egyszerűen elégették a kőolajkutak közlében.

A 7. táblázat Gumi és műanyag pirolízis minták desztillációs adataiból meghatározható, hogy a pirolízis olajok kb. 30v/v%-a a benzinformáspont tartományba (<210°C) esik. Tehát ha a műanyag vagy gumi pirolizáló technológia képes a pirolízis olaj frakciókra bontására, akkor célszerű csak a benzin forráspont tartományba eső részt felhasználni a petrokémiában. Ha a technológia nem frakcionálja a pirolízis olajat, akkor is fel lehet használni a pirolízis olajat, de csak kis mennyiségben. Például, ha egy vízgőzös pirolizáló kapacitása évi 1 millió tonna vegyipari benzin, akkor az évi 5-10 kt teljes forráspont tartományú műanyag vagy gumi pirolízis olaj elméletileg feldolgozható. Mivel a pirolízis olaj és a vegyipari benzin aránya ebbe az esetben maximum 1%, így a desztillációs paraméterek, főleg a végforráspont csak elhanyagolható mennyiségben változnak (<3°C). Nagyobb pirolízis olaj mennyiségek esetén már javasolt a frakcionálás és csak a pirolízis benzin frakció feldolgozása.

Megj. A világon jelenleg előállított műanyag és gumi pirolízis olajok nagyrészt közvetlenül kerülnek felhasználásra, azaz összekeverik vegyipari benzinnel és így állítanak elő újrahasznosított műanyagokat.

A forráspont tartomány mellett szintén nagyon fontos paraméter a szennyező anyag tartalom. A vízgőzös pirolizálók nagyon szigorú követelményeket állítanak pl. fém és egyéb szennyező anyagokra (lsd. 12. táblázat).

12. Táblázat Vízgőzös pirolizálók határértékei az alapanyagokra

Szennyező	Maximum értékek
Cl	3 ppm
O	50-100 ppm
Pb	50 - 100 ppb
Fe	1 ppb
Ca	0,5 ppm
Na	125 ppb
Si	500 - 1000 ppb

Ha ezeket a határértékeket ne sikerül a hígítás során elérni, akkor mindenképp szükség van tisztító eljárásokra is, melyek csak a kőolajfinomítói környezetben találhatók. Ezeket a következő fejezetben tárgyalom.

5.2.Finomítói minőségjavítási és termékekben való hasznosítási lehetőségek

A kőolajfinomítóknak többféle funkciójú üzemek találhatóak. Például a kokszoló, ahol a nagy molekulatömegű anyagáramokból kisebb molekulatömegű anyagáramokat hoz létre. Másik például a kénmentesítő üzem, ahol a kén mellett egyéb más szennyezőket (pl. O, N, stb.) is eltávolítanak. Ezen üzemek célja, hogy a szabványos értékeket elérjük a termékek esetében, vagy a következő technológia védelme (vannak olyan technológiák, pl. izomerizáló, ahol a kénmentesség egy minimum elvárás, mert a kén irreverzibilisen károsítja a technológiában használt katalizátort).

Kénmentesítő üzemek

Ha a pirolízis olaj minőségét szeretnénk javítani, akkor a kénmentesítő üzemek a legalkalmasabbak (Hancsók, 2014). Bár ezeknek az üzemeknek is van szigorú előírása a

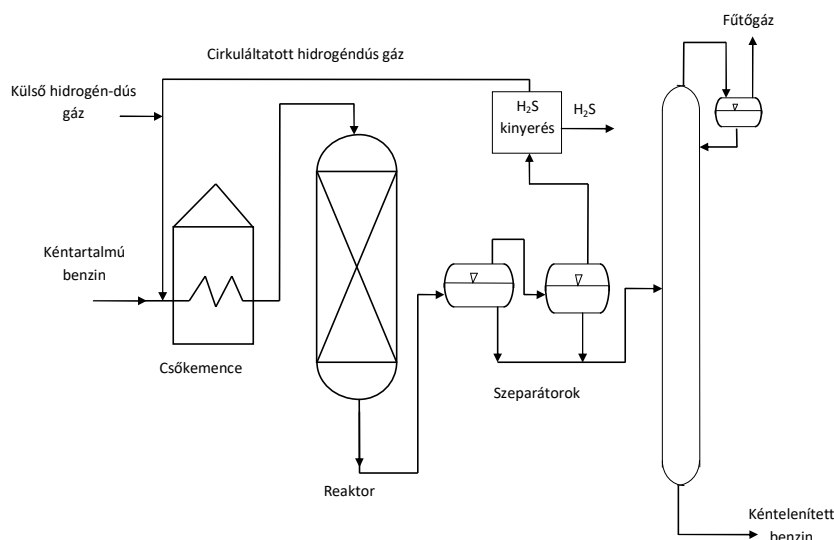
befogadható anyagokra (13. táblázat), a pirolízis olajok ezeknek a kritériumoknak zömmel megfelelnek.

13. Táblázat A benzin kénmentesítő katalizátorok szennyezőinek határértékei

Elem	határérték, mg/kg
Klór	15
Na	50
K	50
Si	100
Fe	60
Ni	60
Pb	10
V	60

Frakciókra vágott pirolízis olajok esetén a benzin frakciót a benzinkénmentesítőben, a gázolaj frakciót a gázolaj kénmentesítőben lehet felhasználni.

A következőkben a benzin és gázolaj kénmentesítő üzemeket mutatom be nagyon vázlatosan. A 6. ábra egy benzin hidrogénező elvi elrendezését mutatja. Ez egy nagyon egyszerű folyamat, a reaktortban végbemegy a kénmentesítési reakció, utána a szeparációs egységekben kiveszik a kénhidrogént, majd a kénmentes benzint stabilizálják, azaz a könnyű, gáz frakciót a kolonna tetején elveszik, az alján pedig a benzint. Erre azért van szükség, mert a kénmentesítés során kis mértékben krakk reakciók is végbe mennek, melyek során könnyű szénhidrogének (C1-C4) keletkeznek. A hidrogénező kénmentesítés erre a célra kifejlesztett CoMo/Al₂O₃ esetleg Pt,Pd/zeolit katalizátoron megy jellemzően 180-260°C és 20-30 bar tartományban. A hagyományos kénmentesítő katalizátorokon főleg a kénmentesítő reakciók mellett, az olefinek részleges telítése is végbe mennek. A kénmentesítő katalizátorok mérgezői lehetnek alkáli és alkáliföldfémek, valamint a szilícium ezen kívül a halogének, főleg klór.



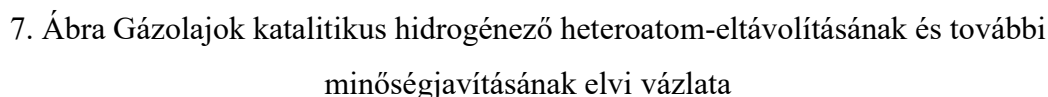
6. Ábra Benzinek katalitikus hidrogénező heteroatom eltávolításának elvi vázlata

Ha vegyipari célra használjuk a kénmentesített benzint, akkor előnyös a telítési reakció (ld. korábbi 5. ábra paraffin tartalom), de ha motorikus célra megy a benzin, akkor nem előnyös, mert az n-paraffinok oktánszáma sokkal alacsonyabb, mint az olefineké. Érdekes tehát kellő óvatossággal eljárni, hogy mit mire szeretnénk használni és főleg melyik üzemben.

Megj.: egy finomítóban több benzin kénmentesítő üzem van. Pontosán ez előbb ismertetett különbségek miatt.

Az előző bekezdésben utaltam rá, hogy a finomítóba került pirolízis olaj kerülhet motorikus felhasználásra is. A szabályozási részben tárgyaltak alapján az így előállított motorbenzin karbon lábnyoma alacsonyabb a fosszilis üzemanyagénál és ezzel hozzájárulhat a CO₂ csökkentéshez finomítói szinten. Ha a pirolízis olaj gumiból készült és bizonyítható a biotartalma, akkor a belőle előállított benzin a fejlett üzemanyag kategóriába tartozhat.

A pirolízis olaj gázolaj frakcióját a gázolaj kénmentesítőbe lehet vinni. Ennek az üzemnek az elvi vázlatát az 7. ábra mutatja (Hancsók, 2016). A folyamat nagyon hasonlít a benzin kénmentesítésre.



14. Táblázat A gázolaj kénmentesítő katalizátorok szennyezőinek határértékei

Elem	Határérték, mg/kg
Klór	max. 50
Na	max. 5
K	max. 5

Fontos különbség a benzin kénmentesítéshez képest, hogy az európai és hazai szabályozási környezet miatt szükség van a gázolajok hideg oldali tulajdonságainak beállítására is. Azaz télen is tudjuk használni a dízel hajtású motorokat. Ezt egy külön reaktorban (HDW, lásd 7. ábrán) lehet megvalósítani, ahol a krakkoló reakciók vannak túlsúlyban. A nagyobb molekula láncot kisebb láncokra tördelik, így alacsonyabb hőmérsékleten is folyékony marad a gázolaj. A pirolízis olaj gázolaj frakcióját összekeverve a kénmentesítő alapanyagával az összes szennyező anyag eltávolítható. Az így nyert gázolajat felhasználhatjuk a petrolkémiaiában, bár az előző fejezetben bemutatott alacsony hozamok miatt nem mindig gazdaságos; vagy motorikus gázolajként. A motorikus felhasználás előnyei teljes azonosak a benzin részben ismertett előnyökkel, alacsonyabb CO₂ lábnyom és RCF vagy fejlett üzemanyagként kerülhet elszámolásra a pirolízis olaj.

Az eddigi részekben a pirolízis olajok petrolkémia és üzemanyag célú felhasználási módjait mutattam be. Ezeken felül lehet még olyan üzemekben is felhasználni alapanyagként, melyeket a finomítókban ún. maradékfeldolgozásra használnak.

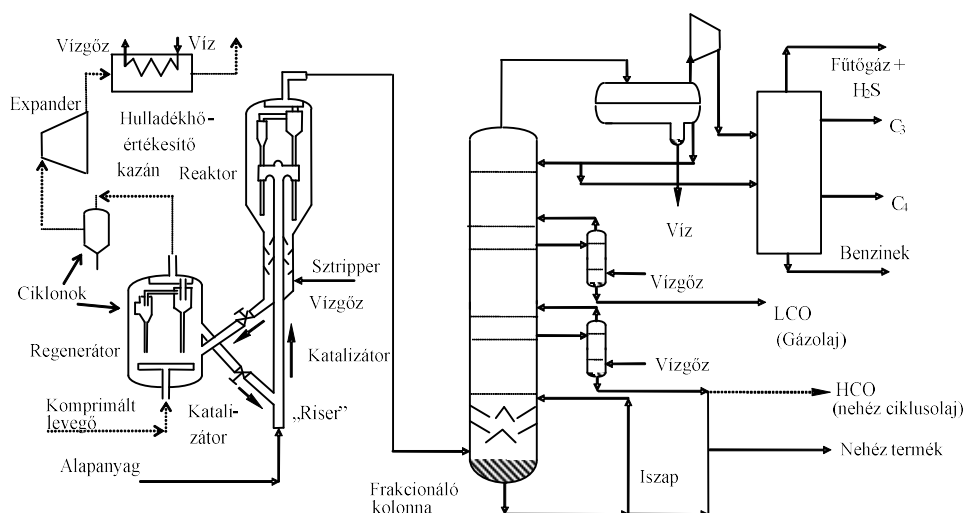
A nagyobb molekulatömegű alapanyagokból kisebb molekulatömegű (alacsonyabb forráspontú) szénhidrogénekből álló értékesebb termékelegek állíthatók elő.

Az ilyen üzemeket azért építették, hogy az alacsony értékű, nagyobb molekulatömegű alapanyagokból, értékes, akár üzemanyag keverőkomponenseket lehessen előállítani. Ezeket összefoglaló néven krakkoló eljárásoknak nevezik. Ezek között vannak katalitikus és termikus eljárások is. Dolgozatomban két ilyen üzemet mutatok be az FCC-t (Fluid Catalytic Cracking) és a koksizolót (termikus krakkoló).

FCC (Fluidkatalitikus krakkolás)

A párlatok fluidkatalitikus krakkolásának céltermékei szerint megkülönböztetünk motorbenzin-, középpárlat- és könnyű olefin célú eljárásokat (Hancsók, 2014). Az alapanyag általában nehézpárlatok -vákuumgázolajok, egyéb nehéz olajpárlatok- (melyek már a gázolaj forráspont tartományán kívül esnek). Ez az üzem alapvetően alacsony értékű nehéz párlatokból magas értékű motorbenzin keverő komponenst állít elő. Ezek mellett jelentős a C₃ és C₄ vegyületek mennyiségei is, melyeket vagy a petrolkémiaiában vagy LPG (magyarul PéBé – propán-bután) üzemű autók hajtására, valamint lakossági fogyasztásra lehet használni (PB gázpalack).

Ha pirolízis olajat keverünk az FCC alanyaghoz, akkor a korábban bemutatott 1/3 benzin 2/3 (7. táblázat Gumi és műanyag pirolízis minták desztillációs adatai) gázolaj arányt meg lehet változtatni a nagyobb benzin mennyiség irányába. Ha pedig C₃ vagy C₄ áramokat petrolkémiaiában kívánják hasznosítani, akkor a tömeg mérleg alapján a teljes pirolízis mennyiséget a kívánt termékáramra lehet allokálni. Így állítva elő újrahasznosított műanyag termékeket.



8. Ábra A katalitikus krakkolás egyszerűsített folyamatábrája

15. Táblázat FCC üzem termékeinek hozama

Termék	Hozam, %
Gáz	3-4
LPG	C ₃ +C ₃ = 5,5-7,0
	C ₄ +C ₄ = 10-15
Benzin	43-52
Gázolaj	10-15
Főkolonna fenéktermék	8-12
Kocsz	4-6

A párlatok fluidkatalitikus krakkolásánál alkalmazott katalizátorok zeolit alapúak. Ezeknek a katalizátorok is csak meghatározott alapanyag szennyező tartalom mellett képesek hatékonyan működni (16. táblázat). Ezek közül reverzibilis katalizátorméreg a kén, a nitrogén, a kloridok és a koks, irreverzibilisek a Ni, V, stb.

16. Táblázat. Az FCC katalizátorok szennyezőinek határértékei

Elem	határérték, mg/kg
Ni	0,1-1
V	0,1-1
N	200-2 000
S	100-20 000

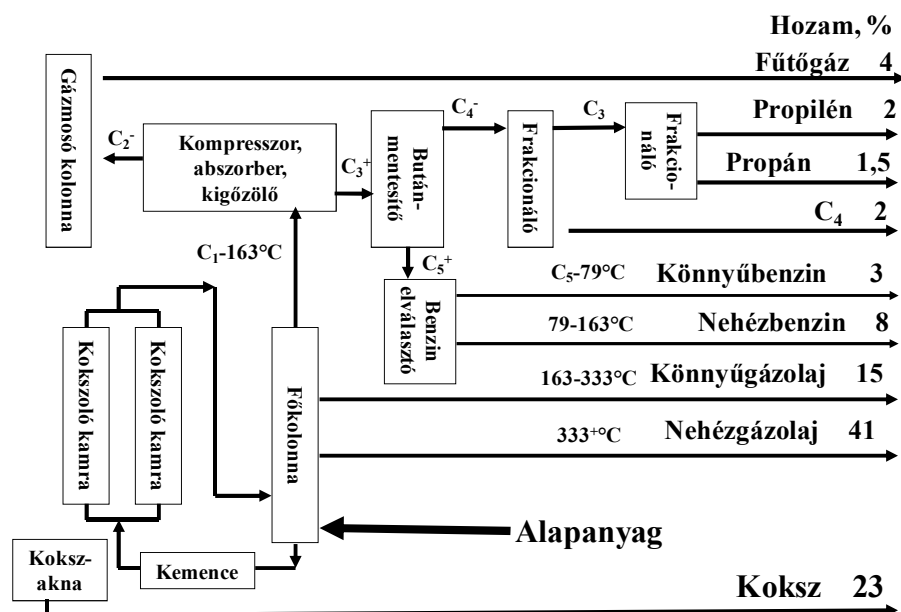
Kokszoló

A kokszolás célja a lepárlási maradékok átalakítása értékesebb termékekké termikus úton (Hancsók, 2014).

A késleltetett kokszolás során az alapanyag legnehezebb komponensei bonyolult reakciósorozatok eredményeképpen hidrogénben teljesen elszegényedve, szilárd koksszá alakulnak, miközben az alapanyag döntő hányadából értékesebb, alacsonyabb forráspontú komponensek képződnek. A kokszolás folyamata annyira összetett, hogy nem írható le egzakt kémiai reakciókkal; három jól elhatárolt lépésre azonban felbontható:

- az alapanyag a csőkemence csövein áthaladva részben elpárolog, és enyhén krakkolódik (viszkozitástörés);
- a szénhidrogén gőzök a koksztartályon végig haladva tovább krakkolódnak;
- a koksztartályban megrekedt folyadék polimerizációs és krakkoló reakciók sorozatán keresztül gőzzé és koksszá alakul át.

Egy késleltetett kokszoló elvi vázlata a 9. ábrán látható.



9. Ábra Késleltetett koksizoló elvi vázlata és termékei

Általános szabály, hogy a koksizoló alapanyagában lévő fémek (Ni, V, Cu) a koksizba kerülnek, ugyanúgy, mint a különböző eredetű vas, a kálium és a nátrium.

Az alapanyag a csőkemencében rövid tartózkodási idő mellett 495-505°C-ra melegszik. A rövid tartózkodási időt a kemence csöveibe vezetett nagynyomású gőzzel érik el. A rövid tartózkodási idő és a nagy áramlási sebesség alkalmazásának a célja a kemence csöveiben történő koksizlerakódás mértékének a csökkentése, valamint a koksizkamrában a parciális nyomás csökkentése, ami növeli a gázolaj hozamát (Hancsók, 2014).

Mivel a koksizolóhoz tartozó fő kolonna, majdnem olyan paraméterű, mint a finomítói atmoszférius kolonna, azaz a gázoktól egészen a vákuum gázolajig történik az elválasztás, ideálissá teszi a pirolízis olajok beadását a rendszerbe. A nyers (szétválasztás nélküli) pirolízis olaj a kolonnában szétválk könnyű benzin és nehezebb gázolaj frakciókra. Ezután a korábbi részekben tárgyalt kénmentesítés után mehet az áram petrolkémiaira vagy üzemanyag gyártásra. Ha a pirolízis olaj végforráspontja magasabb, mint a gázolaj forráspontja (380°C), akkor vagy az a frakció a koksizoló alapanyagába kerül és további termikus bontás során könnyebb termékké alakul.

A koksizoló termikus üzem, így nincs katalizátor, aminek az élettartamát befolyásolhatná a pirolízis olaj szennyezői, így még egy érv, hogy itt használjuk fel a pirolízis olajokat.

Általánosságban elmondható, hogy az új alapanyagok, mint a műanyag és a gumi pirolízis olajok felhasználása kizárólag akkor lehetséges finomítói vagy petrolkémiai környezetben, ha

a technológia licenzora jóváhagyta az új alapanyagot. Ellenkező esetben a garancia veszteséget kockáztatja minden üzemeltető.

Természetesen ezek mellett a legnagyobb körültekintéssel kell a pirolízis olajok felhasználását követni, mert az olajok minősége gyártóként és időben is eltérhet, ami üzemeltetési problémákhoz vezethet.

6. Összefoglalás

Dolgozatom célkitűzése volt, hogy bemutassam miért nem terjedt el a műanyag és gumi pirolizálás és a keletkezett termékeket miért nem használjuk a körkörös gazdaság kialakításában.

A szabályozási rendszer folyamatosan változik, bár ki kell emelni, hogy az elérendő célok határozottan meg lettek fogalmazva és jelenleg a korábbi szabályozó rendszereket vizsgálják felül a célok elérése érdekében. A hulladékáramok vizsgálata során megállapítottam, hogy alapanyag szempontjából nagy potenciál van műanyag és gumi pirolízis technológiák létesítésére. Bemutattam a pirolízis technológiát általánosságban, valamint ennek termékeit és az ezeket befolyásoló tényezőket. A pirolízis egy általános fogalom, mely széles hőmérséklet tartományú hőbontást jelent, melynek fő terméke a pirolízis olaj. Attól függően, hogy milyen hulladék áramból indulunk ki az összetétele és a szennyező tartalma erősen változik. Fő szennyezők a korom, de az olajban levő heteroatom vegyületek és fém vegyületek összetettek és eltávolításuk finomítói környezetet igényel. Az olajokat napjainkban főleg a petrokkémiában használják. A keletkező pirolízis olajok mennyisége a petrokkémiában használt alapanyag mennyiségekhez képest elenyésző. A hígulás miatt, a pirolízis olajok szennyezői nem jelentenek jelentős kockázatot jelenleg. A későbbiekben, amikor már nagyobb mennyiségben használják a pirolízis olajokat, szükség lesz tisztító előkezelésre a finomítói környezetben. A dolgozatomban bemutattam a benzín és gázolaj kénmentesítő üzemeket, melyekben a heteroatomok eltávolítása mellett a fém szennyeződések mennyisége is lecsökken. Ha a nehezebb frakciókból is könnyebb petrokkémiai alapanyagot kívánunk előállítani, akkor a koksoló vagy FCC üzemekben történő feldolgozás a javasolt irány.

Összefoglalva a bonyolult és kiforratlan szabályozási környezet mellett biztosan növekedni fog a pirolízis üzemek száma, hisz alapanyag nagy mennyiségben áll rendelkezésre és szinte alig található működő üzem Magyarországon és a környező országokban. Ami pedig működik nagyok kis kapacitással teszi a finomítói vagy petrokkémiai léptékekhez képest (néhány ezer tonna vs. millió tonna) és egymástól jelentős távolságban. A fő probléma pedig, hogy a hulladékipar és a kőolajipar nem ismeri egymást és nem értik, hogy mire van szüksége a másinak és miért úgy működnek ahogy. Véleményem szerint, amint ez a két terület elkezd egymáshoz közeledni a pirolízis olajok felhasználása ugrásszerűen meg fog növekedni és a körkörös gazdaság egy magasabb szintre fog lépni.

7. Irodalomjegyzék

Hancsók, J.; Eller, Z.; Kirván, E. (2014): „Korszerű motor és sugárhajtómű üzemanyagok I. Motorbenzinek”, Tankönyv, Második bővített, és teljesen átdolgozott kiadás, Pannon Egyetem Kiadó, Veszprém (ISBN 978 963 396 009 7), 543 p

Hancsók, J.; Eller, Z.; Sági, D. (2016): „Korszerű motor és sugárhajtómű üzemanyagok II. Dízelgázolajok”, Tankönyv, Második bővített, és teljesen átdolgozott kiadás, Pannon Egyetem Kiadó, Veszprém (ISBN 978 963 396 041 7), 654 p

Kusenberg M., K.M. Van Geem, (2020) Light olefin recovery via steam cracking of end-life plastics: opportunities and challenges; Laboratory for Chemical Technology(LCT), Ghent University, Ghent, Belgium, 91p

Nexant ECA Special report (2020) - Olefins from mixed plastics waste – are thermolysis routes viable?, 359p

http 1 https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/waste-framework-directive_en

http 2 <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A31999L0031>

http 3 https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/packaging-waste_en

http 4 https://environment.ec.europa.eu/topics/plastics/single-use-plastics_en

http 5 https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_hu

http 6 <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018L2001>

http 7 <https://www.energy-community.org/dam/jcr:116f1885-97d0-415a-a6cb-c01793d2cae5/European%20Commission,%20Delivering%20the%20European%20Green%20Deal.pdf>

http 8 <https://kormany.hu/dokumentumtar/2022-evi-orszag-os-gyujtesi-es-hasznositasi-terv>

http 9 <https://kormany.hu/dokumentumtar/2021-evi-orszag-os-gyujtesi-es-hasznositasi-terv>

http 10 <https://kormany.hu/dokumentumtar/2020-evi-orszag-os-gyujtesi-es-hasznositasi-terv>

http 11 <https://kormany.hu/dokumentumtar/a-2023-i-felelve-vonatkoz-o-orszag-os-gyujtesi-es-hasznositasi-terv>

http 12 https://www.researchgate.net/figure/1-Typical-composition-of-passenger-and-truck-tires-in-North-America-6_tbl1_273446776

http 13 https://mol.hu/images/content/A_MOL_rol/a_tvk-rol/egyetemi_kapcsolatok/debrece_ni_egyetem/Oktatasi_anyagok/Leirasok/Olefin_gyartas_v2016.pdf