

»Mladi za napredek Maribora 2013«
30. srečanje

**V predelavi plastike je
prihodnost**

Kemija in kemijska tehnologija

Inovacijski predlog

DEQ HKT OE/ÖXŽÄÜU¥SÖEÜQ
T ^} d HÁOE/ROEÖSÜÖQ/ÖÜ
¥[|aÄÜXOEÖQ PÖZGÖAÖEÜWÜÜ

Maribor, januar 2013

»Mladi za napredek Maribora 2013«
30. srečanje

**V predelavi plastike je
prihodnost**

Kemija in kemijska tehnologija

Inovacijski predlog

PROSTOR ZA NALEPKO

Maribor, januar 2013

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici za spodbujanje in usmerjanje raziskovalnega dela.
Zahvaljujem se tudi gospe laborantki in gospodu laborantu, ki sta mi pomagala
pri izvedbi eksperimenta ter zaposlenim FKKT* v Mariboru za svetovanje.

* FKKT – Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

KAZALO VSEBINE

ZAHVALA	1
KAZALO VSEBINE	2
KAZALO SLIK	3
KAZALO TABEL	3
KAZALO GRAFOV	3
POVZETEK.....	5
NAMEN INOVACIJSKEGA PROJEKTA.....	6
UVOD.....	7
1. TEORETIČNI DEL	8
1.1 Organske spojine	8
1.2. Ogljikovodiki	9
1.2.1 Alifatske spojine	9
1.2.2. Aromatske spojine	9
1.3. Nafta	10
1.3.1. Plastika.....	11
1.3.2. Plastične vrečke	12
1.4. Katalizator.....	13
2. EKSPERIMENTALNI DEL	14
2.1. Piroliza	14
2.2. Aparatura.....	15
2.3. Postopek.....	15
3. MERITVE IN RAZPRAVA.....	16
3.1. Preizkus brez katalizatorja	16
3.2. Preizkus s katalizatorjem – brezvodni FeSO ₄	18
3.3. Preizkus s katalizatorjem - cink (Zn)	20
3.4. Preizkus s katalizatorjem - opeka.....	21
3.5. Preizkus s katalizatorjem – cement.....	22
3.6. Preizkus s katalizatorjem - pasta za lotanje	23
3.7. Preizkus s katalizatorjem - perlit.....	24
4. SESTAVA PRODUKTov IZ PE VREČK.....	26
4.1. Rezultati dokaznih reakcij.....	27
4.2. Kalorimetrična analiza	27

5. DRUGA OPAŽANJA	28
6. ZAKLJUČEK	32
7. DRUŽBENA ODGOVORNOST	33
VIRI IN LITERATURA.....	34
Literatura.....	34
Viri.....	34

KAZALO SLIK

Slika 1: Strukturna formula benzena (Vir: http://canov.jergym.cz/mechanic/pravidl2/lad/r.htm)	10
Slika 2: Primerjava kako deluje katalizator (Vir: SMRDU, Andrej. Kemija: snov in snovne spremembe 2. Ljubljana. II. izdaja. 2009. 27 str).....	13
Slika 3: Aparatura za pirolizo PE vrečk v šolskem laboratoriju.....	15
Slika 4: Aparatura za kalorično analizo FKKT	28
Slika 5: Slika zamrznjenih vzorcev	29
Slika 6: Slika eksperimenta zbromovico (od leve proti desni: brez katalizatorja, z vrelnimi kamenčki, opeko, cementom, FeSO ₄ , perlitom, cinkom in pasto za lotanje)	30
Slika 7: Slika eksperimenta s kalijevim dikromatom (VI) (od leve proti desnim: pasta za lotanje, cink, brez katalizatorja, vrelni kamenčki, opeka, cement, FeSO ₄ , perlit).....	30
Slika 8: Slika eksperimenta s kloroformom in aluminijevim trikloridom(od leve proti desni: brez katalizatorja, vrelnimi kamenčki, opeka, cement, FeSO ₄ , perlit, cink in pasta za lotanje)	31
Slika 9: Preostanki žgalnega preizkusa (od leve proti desni: perlit, vrelni kamenčki, cement, FeSO ₄ , opeka, pasta za lotanje in cink)	31

KAZALO TABEL

Tabela 1: Rezultati dokaznih reakcij	27
--	----

KAZALO GRAFOV

Graf 1: Graf odvisnosti temperature od časa pri pirolizi PE brez uporabe katalizatorja.....	17
Graf 2: Graf odvisnosti temperature od časa pri pirolizi PE s katalizatorjem brezvodni FeSO ₄	19
Graf 3: Graf odvisnosti temperature od časa pri pirolizi PE s katalizatorjem Zn.20	20
Graf 4: Graf odvisnosti temperature od časa pri pirolizi PE s katalizatorjem opeka	21

Graf 5: Graf odvisnosti temperature od časa pri pirolizi PE s katalizatorjem cement.....	22
Graf 6: Graf odvisnosti temperature od časa pri pirolizi PE s katalizatorjem pasta za lotanj.....	24
Graf 7: Graf odvisnosti temperature od časa pri pirolizi PE s katalizatorjem perlit	25
Graf 8: Primerjava grafov vseh vzorcev	25

POVZETEK

V inovacijskem projektu sem se ukvarjal s pirolizo polietenskih vrečk in vplivom katalizatorjev na pirolizo polietena, z namenom dobiti produkte, ki bi jih lahko koristno uporabili kot gorivo in s tem zmanjšali obremenjenost okolja z odpadki, ki se v naravi zelo počasi razgrajujejo. Pri raziskavi sem uporabljal različno literaturo, sestavil primerno aparaturo in preučeval vpliv katalizatorjev na potek reakcije.

Dobljene vzorce sem analiziral v šolskem laboratoriju, kjer sem s specifičnimi dokaznimi reakcijami skušal določiti sestavo produktov. Na Tehniški fakulteti v Mariboru – smer kemija in kemijska tehnologija smo določili sežigno energijo produktov.

Po opravljenem eksperimentalnem delu, sem se lotil analize rezultatov in razmišljal o možnostih širše uporabe, dodatnih spremembah aparature in vpliva na družbo, kar sem tudi predstavil v poglavju družbene odgovornosti.

Ugotovil sem, da nekateri katalizatorji (cink, kositer) ugodno vplivajo na potek reakcije. Produkti pirolize vsebujejo različne vrste organskih spojin (nenasičene, aromatske, kisikove) in so gorljivi, pri čemer se sprošča toplota primerljiva s gorenjem dizla. Pri nizkih temperaturah se strdijo.

NAMEN INOVACIJSKEGA PROJEKTA

Namen inovacijskega projekta z naslovom "V predelavi plastike je prihodnost", je bil raziskati način, kako odpadno plastiko predelati v gorivo. Pri tem sem se osredotočil na pirolizo polietena. Raziskal sem še vpliv različnih katalizatorjev na reakcije

Postavljene hipoteze:

- Katalizator bi izboljšal izkoristek reakcije in vplival na potek reakcije ter na sestavo produktov
- Vse nastale produkte je možno uporabiti kot goriva.
- Pri reakciji nastanejo različni ogljikovodiki.
- Toplota, ki se sprošča pri gorenju produktov pirolize, je primerljiva s toploto pri gorenju naftnih derivatov.

UVOD

V inovacijskem projektu sem se osredotočil na pirolizo polietena. Polieten sem izbral zato, ker je dostopen, cenен, delo z njim pa varno.

Takoj se porodi vprašanje, zakaj bi sploh izvajali pirolizo plastike. Odgovor je preprost. Ker je lahko učinkovit način izkoriščanja do sedaj neuporabljenega vira energije, surovin in kapitala. Pomislimo samo, koliko plastičnih odpadkov proizvedemo v Sloveniji, ki se ne reciklirajo in koliko odlagališč imamo v Sloveniji, ki so napolnjena s plastiko. Namesto, da čakamo, da se plastika počasi razgradi, bi jo lahko koristno uporabili. Iz nje bi s pirolizo dobili gorivo, ki bi nadomestilo bencin oz. druge naftne derivate. S katalizatorjem bi povečali učinkovitost postopka. S tem bi dobili nov vir kapitala in razbremenili okolje s plastičnimi odpadki.

1. TEORETIČNI DEL

1.1 Organske spojine

Organske spojine lahko poleg ogljika vsebujejo še druge elementi. Med najbolj pogoste elemente spadajo vodik, kisik, dušik, halogeni elementi, manj pogosto pa fosfor in žveplo, izjemoma tudi kovine. Vse ogljikove spojine pa ne prištevamo k organskim spojinam. Tako razne ogljikove okside, karbonate in karbide prištevamo k anorganskim spojinam. Zaradi svojih lastnosti so organske spojine raznolike in njihova uporaba široko razširjena. Lahko rečemo, da so, razen nekaj izjem, osnova življenjskih procesov in osnovne surovine za veliko število vsakdanjih izdelkov.

Zanimanje za organsko kemijo ni bilo vedno tako veliko kot je danes. Do prve polovice 19. stoletja se je znanstvenikom zdela organska kemija nezanimiva in pretežka. Leta 1828 je Friderik Wöhler iz anorganskega amonijevega cianata sintetiziral ureo, ki je sestavina urina. To je pomemben dogodek za organsko kemijo. Wöhler je tudi zelo dobro opisal organsko kemijo: » Današnja organska kemija me žene v blaznost, izgleda mi kot tropski gozd, poln čudovitih stvari, kot neskončna džungla, v katero se človek naj NE napoti, ker ni videti poti iz nje. «¹ »Ključna prelomnica v teoriji organske kemije je bila ideja o kemijski strukturi, ki je vsebovala tudi idejo o kemijski valenci, ki sta jo leta 1857-1858 neodvisno drug od drugega razvila Friedrich August Kekulé in Archibald Scott Couper. «². Oba sta razvila teorijo, da se lahko ogljik veže s štirimi vezmi v aciklične in ciklične spojine. Z odkritjem nafte se nadaljuje zgodovina organske kemije. Odkritje nafte je vodilo petrokemijsko industrijo. Z organsko kemijo je povezan tudi nastanek farmacevtske industrije, ko je tovarna Bayer začela proizvajati aspirin.

Prva odkritja so bila zgolj naključje, v 20. stoletju pa je znanje o organskih spojinah tako napredovalo, da je omogočalo načrtovanje molekul s specifičnimi lastnostmi in s tem, na primer pridobivanje zdravil, umetnih mas, barvil,

¹<http://rcum.unimb.si/~ukelaborg/StropnikPedagosko/Organska/PREDAVdolgiTekst/DIT2OK01Uvod.pdf>

² J. Buddrus: Grundlagen der Organischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin - New York, 3. izdaja, 2003

1.2. Ogljikovodiki

Poznamo zelo veliko ogljikovih spojin. To pa zato, ker se ogljikovi atomi lahko povezujejo z enojno, dvojno ali trojno vezjo v verige ali obroče. Hkrati paše poznamo veliko vrst izomerij*, npr. verižno, položajno, optično izomerijo, geometrično in funkcionalno, kar povečuje njihovo pestrost. Ogljikovodike razdelimo na alifatske spojine in arene (aromatske spojine). Vsi ogljikovodiki gorijo.

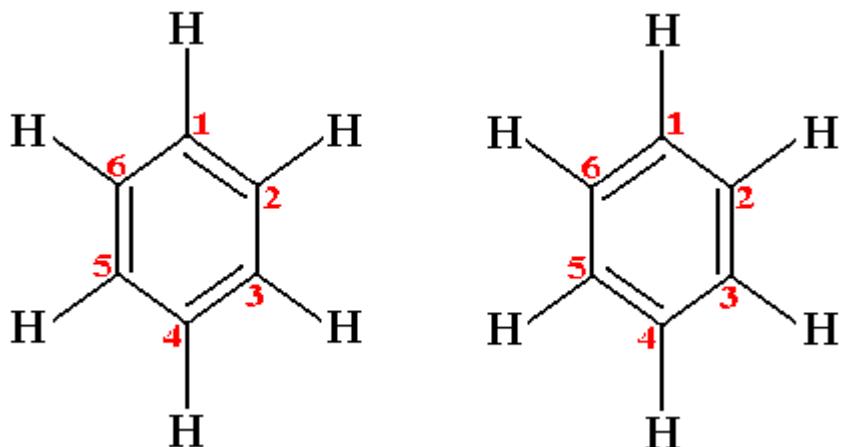
1.2.1 Alifatske spojine

K alifatskim spojinam spadajo alkani, alkeni, alkini, cikloalkani, cikloalkeni in cikloalkini. Alkani in cikloalkani so nasičeni ogljikovodiki, ostali pa so nenasičeni. Vsi pa so nepolarni, torej so skoraj netopni v vodi, zaradi šibkih indukcijskih vezi. Bolj so spojine razvejane, bolj so polarne in bolj topne v vodi. Temperatura tališča in vrelišča narašča z večjo molsko maso in zmanjšuje z razvejanostjo. Za nasičene alifatske spojine je značilna reakcija radikalska substitucija, za nenasičene pa elektrofilna adicija. Eten uvrščamo med aciklične nenasičene ogljikovodike, ki ga z adicijsko polimerizacijo predelajo v polieten (PE).

1.2.2 Aromatske spojine

Imenujemo jih tudi areni. Najbolj značilen aren je benzen. Molekula benzena je planarna, kot so enako veliki in vse vezi med ogljikovimi atomi so enako dolge in močne. Je nenasičen zaradi dvojnih vezi in cikličen, kakor vsi areni. Njegove vezi oz. elektroni so delokalizirani. Dvojnih vezi ne moremo dokazovati na enak način kot pri alkenih. Za arene je značilna elektrofilna substitucija, ki poteka ob prisotnosti katalizatorja. So nepolarni, imajo manjšo gostoto kot voda in višje vrelišče.

*Izomerija je pojav pri katerem imajo molekule enako molekulsko a drugačno strukturno formulo



Slika 1: Struktura formula benzena (Vir: <http://canov.jergym.cz/mechanic/pravidl2/lad/r.htm>)

1.3. Nafta

Na Zemlji živi veliko živih bitij. Na njej živijo tudi razumna bitja, ljudje. Ljudje so se s časom razvili v gospodarsko družbo, ki potrebuje veliko energije. To energijo pridobivanje z različnih virov. Vsi viri pa se ne obnavljajo oz. se obnavljajo zelo počasi. Eden takih virov je nafta in zemeljski plin. V nafti so našli ostanke listnega zelenila in krvnega barvila, kar dokazuje, da je nastala iz živih bitij. Skozi čas se je ta plast odmrlih organizmov večala in se zaradi svoje teže ugreznila v zemeljsko skorje, kjer je nastajala nafta in zemeljski plin. Ponekod je zaradi gubanja prehajala na površje. To je bil takrat edini vir nafte. Od leta 1857 so nafto uporabljali za pridobivanje petroleja. Pri tem je ostal stranski produkt bencin, ki so ga začeli uporabljati ob iznajdbi avtomobila in letala.

Nafte pa bo zaradi velike porabe nekoč zmanjkalo. Zamenjali jo bodo obnovljivi viri energije, npr. sončna energija in drugi.

1.3.1. Plastika

Plastika je danes povsod: doma, v tovarnah, strojih, vozilih, računalnikih, . . . Ni čudno saj ima velik spekter uporabe. S tem nastajajo okoljski problemi in problem, ker za izdelavo plastike potrebujemo nafto, katere zaloge so omejene. Plastika se predela v številne izdelke: embalažo, vrečke, posodo, obleko, Je trpežna in lahka, ne gnije, dež, led in slabo vreme le v manjši meri vplivajo nanjo. V večini primerov je dober topotni in električni izolator. Prednost plastike je tudi ta, da ji lahko spremojamo lastnosti. . . .

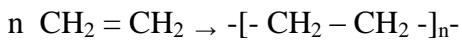
Ker pa se zaloge nafte zmanjšujejo, je prihodnost plastike v reciklaži. V inovacijskem projektu sem se zato lotil predelave plastike s pirolizo.

1.3.2. Plastične vrečke

Uporabljamo jih predvsem kot nakupovalne oz. nosilne. Navadno jih po uporabi vržemo med odpadke, čeprav lahko imajo velik potencial.

Plastično vrečko, kot jo poznamo danes, je izumil Švedski inženir Sten Gustaf Thulin, ki jo je patentiral leta 1965. Osnovna surovina za plastično vrečko je po navadi nafta, lahko pa tudi naravni plin ali drugi petrokemični derivati. Iz nafte pridobijo eten, ki ga s adicijsko polimerizacijo* predelajo v polieten.

Polimerizacijo etena lahko predstavimo z enačbo:



S črko "n" predpostavimo, da se monomerni del velikokrat ponovi.

Polieten topotno obdelajo in preoblikujejo v želeno obliko.

Letna poraba plastičnih vrečk znaša od 500 do 1000 milijard kosov. Pri izdelavi vrečk se porabi veliko nafte in izpusti veliko emisij. Plastične vrečke razпадajo v roku 20-1000 let, razpadajo na fin prah, ki je strupen, nerazgradljiv in lahko prehaja v podtalnico.

Uporabo plastičnih vrečk želijo zmanjšati, ponekod so jih celo prepovedali. Zato se je povečala uporaba papirnatih vrečk. Eden od vzrokov, zakaj reciklaža plastičnih vrečk ni tako razširjena, je njena neekonomičnost.

*Adicijskapolimerizacija je združevanje monomerov v polimerbrezstranskih produktov. Na tak način reagirajo monomeri, kjer se je jedovno vez

1.4. Katalizator

»Katalizator je snov, ki pospeši kemijsko reakcijo, pri tem pa sam ostane nespremenjen. Mnoge reakcije v kemijski industriji pospešimo s katalizatorji, pretežno gre za heterogeno katalizo.

Katalizirana reakcija poteka na drugačen način kot nekatalizirana, ker katalizator spremeni mehanizem kemijske reakcije. Ta poteka hitreje, ker je aktivacijska energija manjša kot aktivacijske energije nekatalizirane reakcije. Med atomi v molekulah reaktantov se prekinjajo vezi in sledi prerazporeditev atomov, pri čemer nastanejo produkti.

Aktivacijska energija je minimalna energija, ki jo morajo meti delci reaktantov za uspešen trk³



Do razumevanja vpliva katalizatorja si pomagajmo z analogijo. Dva kraja sta na različnih straneh hriba. Iz enega v drugi kraj lahko pridemo tako, da premagamo vzpetino ali pa uporabimo predor skozi hrib. Predor (podobno kot katalizator) omogoči drugačno pot, zato lahko v kraj na nasprotni strani hriba pridemo hitreje, kot če se peljemo preko vzpetine.

Slika 2: Primerjava kako deluje katalizator (Vir: SMRDU, Andrej. Kemija: snov in snovne spremembe 2. Ljubljana. II. izdaja. 2009. 27 str)

2. EKSPERIMENTALNI DEL

2.1. Piroliza

Piroliza je termokemijski postopek, pri katerem velike organske molekule razпадajo v majhne. Piroliza poteka pri visokih temperaturah in v odsotnosti kisika. Pri molekulah, ki vsebujejo zadostno količino vezanega kisika, lahko pride do oksidirajočih procesov.

Pribor in kemikalije:

Zaščitna sredstva:

- Halja
- Zaščitna očala
- Zaščitne rokavice

Kemikalije :

- Plastične vrečke PE HD
- Katalizatorji
- Petroleter

Pribor:

- Destilacijski hladilnik
- Kivete
- 250 ml bučke
- Nastavek za hladilnik

- Vrelni kamenčki
- Steklene palčke
- Stojala in prižeme
- Gorilnik
- Gumijasti zamaški

2.2. Aparatura

Aparatura za pirolizo je prilagojena verzija destilacijske aparature.



Slika 3: Aparatura za pirolizo PE vrečk v šolskem laboratoriju

Pomemben člen je destilacijski hladilnik, ki ima vlogo hlajenja plinskih produktov. Celoten cikel pirolize traja približno 1 uro.

2.3. Postopek

Najprej stehtamo prazno bučko, vanjo damo cca 10g PE vrečke in katalizator. Ponovno stehtamo, bučko vpnemo v prižemo, zgornji del kolena zamašimo z gumijastim zamaškom, ki ima na sredini odprtino za termometer. Z njim merimo temperaturo vsakih 30 sekund in jo zabeležimo. Po potrebi odprtino dodatno zatesnimo z glino. S kolenom povežemo bučko in hladilnik. Pod njim postavimo kiveto (zbiralno posodo), ki smo jo predhodno stehtali. Bučko segrevamo dokler še nastajajo tekoči produkti oz. dokler so še prisotni reaktanti. Plini, ki nastajajo, se kondenzirajo v hladilniku, in zbirajo v kiveti. Ko končamo s segrevanjem, počakamo, da se bučka ohladi in jo ponovno stehtamo. Prav tako stehtamo kiveto. Ko imamo vse podatke, lahko izračunamo količino tekočih in plinastih produktov, ter količino trdnega preostanka. Po uporabi bučke čistimo s petroletrom.

Postopek ponovimo z različnimi katalizatorji. Iz zbranih podatkov bomo sklepali na ustreznost oz. primernost rabe katalizatorja.

3. MERITVE IN RAZPRAVA

3.1. Preizkus brez katalizatorja

Masa bučke(m_1): 96,03g

Masa bučke z vzorcem pred reakcijo(m_2): 106,20g

Masa bučke po reakciji(m_3): 100,72g

Masa kivete(m_4): 13,22g

Masa kivete po reakciji(m_5) : 17,00g

Masa vhodnega materiala – vzorec(m_s): 10,17g $m_s = m_2 - m_1$

Masa tekočih produktov (m_t): 3,78g $m_t = m_5 - m_4$

Masa trdnega preostanka (m_o): 4,69g $m_o = m_3 - m_1$

Masa plinastih produktov (m_p): 1,7g $m_p = m_s - (m_o + m_t)$

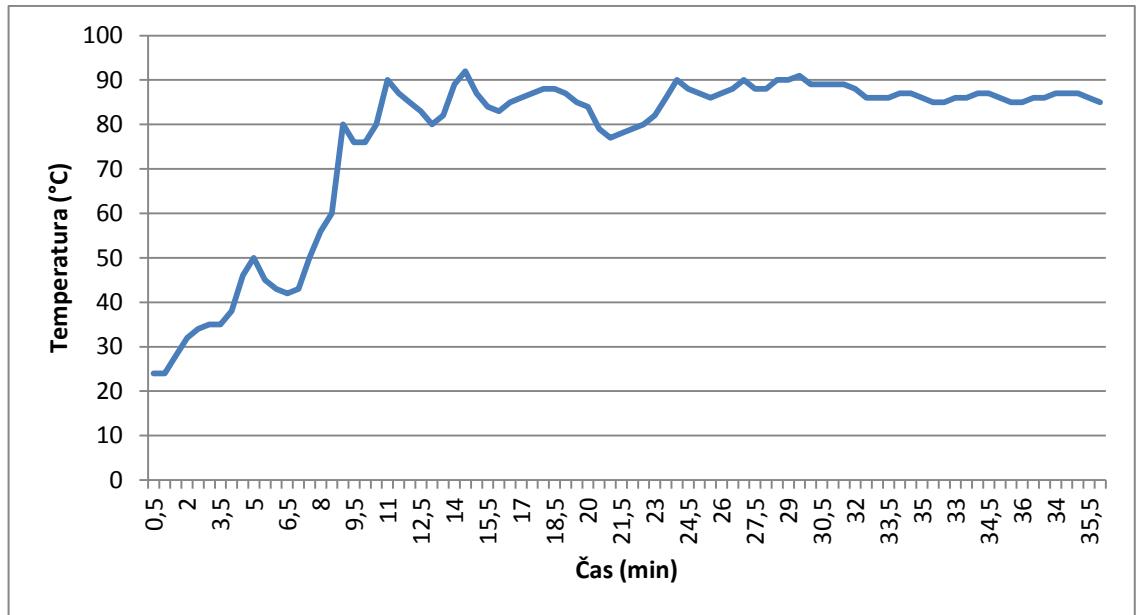
$$\mu = \frac{m_t + m_p}{m_s(vzorec)} = 53,9\%$$

$$\tau = \frac{m_t}{m_t + m_p} = 69,0\%$$

Učinkovitost procesa vrednotimo z dvema kriterijema: *masno učinkovitostjo* (μ), ki opisuje razmerje med maso tekočih (m_t) in plinastih produktov(m_p) ter maso vhodnega materiala (vzorca) in *tekočinsko učinkovitostjo* (τ), ki je razmerje med maso tekočih produktov(m_t) in maso tekočih ter plinastih produktov($m_t + m_p$). Masa vzorca (m_s) se izračuna kot razlika med maso bučke pred reakcijo (m_2) in maso prazne bučke(m_1). Masa tekočih produktov (m_t) se izračuna kot razlika med maso kivete pred(m_4) in masa kivete po reakciji (m_5), pri čemer se predpostavi, da ni izgub (izhlapevanje tekočega produkta, netesnost aparature, usedline v hladilniku itd.). Masa plinastih produktov (m_p) se izračuna kot razlika med maso vzorca(m_s)ter maso trdnega(m_o) in tekočega produkta (m_t). Masa trdnega preostanka (m_o) se izračuna kot razlika med maso bučke po in pred reakcijo, pri čemer se odšteje masa katalizatorja.

Opazoval sem spremenjanje temperature in merit čas v katerem je rakačija potekla. Rezultate sem zapisoval v tabelah, ki so v prilogi naloge

Graf 1: Graf odvisnosti temperature od časa pri pirolizi PE brez uporabe katalizatorja



Opombe: Po končanem segrevanju (odstavitev gorilnika) temperatura hitro naraste in nastaja »megla«. Plinasti produkti, ki se ne kondenzirajo in so belkaste barve, tako kot meglja v naravi, zato sem jih tudi tako poimenoval. ki pa kasneje izgine. Plinasti produkt sem prižgal. Plamen je močan, oranžen in sajast.

3.2. Preizkus s katalizatorjem – brezvodni FeSO₄

Masa bučke: 107,77g

Masa bučke z vzorcem pred reakcijo (brez kat.): 118,22g

Masa bučke z vzorcem pred reakcijo (s kat.): 121,42

Masa bučke po reakciji: 113,89g

Masa kivete: 13,41g

Masa kivete po reakciji: 17,86g

Masa vzorca (vhodnega materiala): 10,45g

Masa tekočih produktov: 4,45g

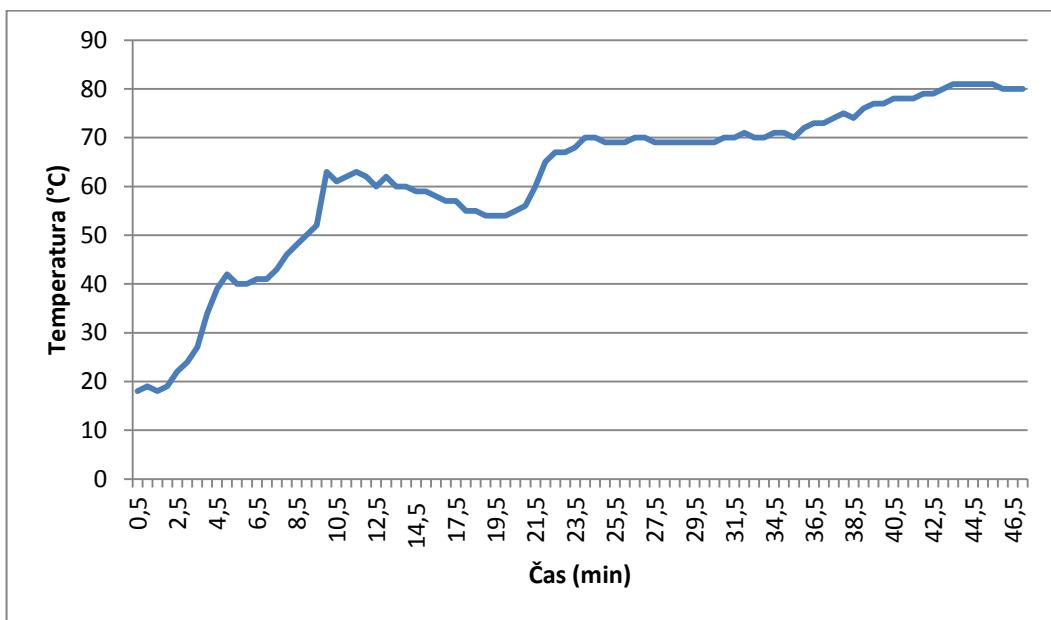
Masa trdnega preostanka: 2,92g

Masa plinastih produktov: 3,08g

$$\mu = \frac{m_t + m_p}{m_s(vhodni material)} = 72\%$$

$$\tau = \frac{m_t}{m_t + m_p} = 60\%$$

Graf 2: Graf odvisnosti temperature od časa pri pirolizi PE s katalizatorjem brezvodni FeSO₄



Opombe: Žgalni preizkus je potekal tako kot običajno. Po petih minutah je začel nastajati gorljiv plin, nekoliko kasneje pa tekoči produkti, ki so se rahloobarvali rjavo. Nastalo je še malo voskaste snovi in tanka oranžna plast nad produkti. Produkti imajo oster, neprijeten vonj.

3.3. Preizkus s katalizatorjem - cink (Zn)

Masa bučke: 109,16g

Masa bučke z vzorcem pred reakcijo (brez kat.): 119,05g

Masa bučke z vzorcem pred reakcijo (s kat.): 122,41g

Masa bučke po reakciji: 115,68g

Masa kivete: 13,25g

Masa kivete po reakciji: 18,91g

Masa vzorca (vhodnega materiala): 9,45g

Masa tekočih produktov: 5,36g

Masa trdnih preostankov: 3,16g

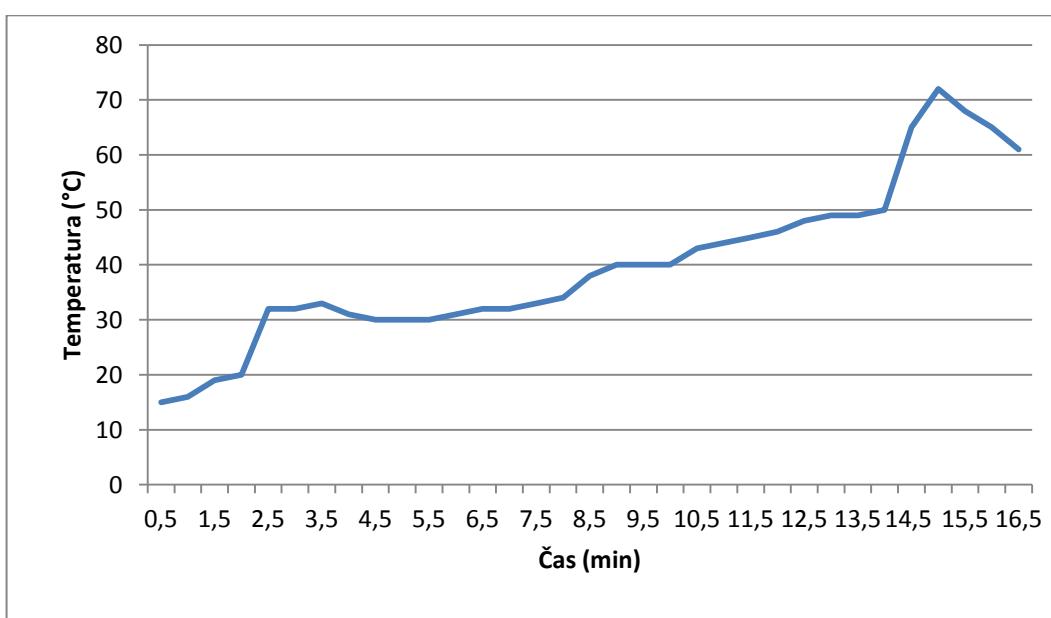
Masa plinastih produktov: 0,93g

$$\mu = \frac{m_t + m_p}{m_s(\text{vzorca})} = 67\%$$

$$\tau = \frac{m_t}{m_t + m_p} = 85\%$$

Opombe: Po segrevanju najprej nastaja plin, kasneje tudi tekoči produkti, ki imajo barvo belega vina. Po osmih minutah se posoda napolni do polovice. Nad produkti ni opazna oranžna plast. Vzorec nima izrazito neprijetnega vonja

Graf 3: Graf odvisnosti temperature od časa pri pirolizi PE s katalizatorjem Zn



3.4. Preizkus s katalizatorjem - opeka

Masa bučke: 89,40g

Masa bučke z vzorcem pred reakcijo (brez kat.): 99,55g

Masa bučke z vzorcem pred reakcijo (s kat.): 102,68g

Masa bučke po reakciji: 96,25g

Masa kivete: 13,28g

Masa kivete po reakciji: 17,89g

Masa vzorca (vhodnega materiala): 10,15g

Masa tekočih produktov: 4,61g

Masa trdnih preostankov: 3,72g

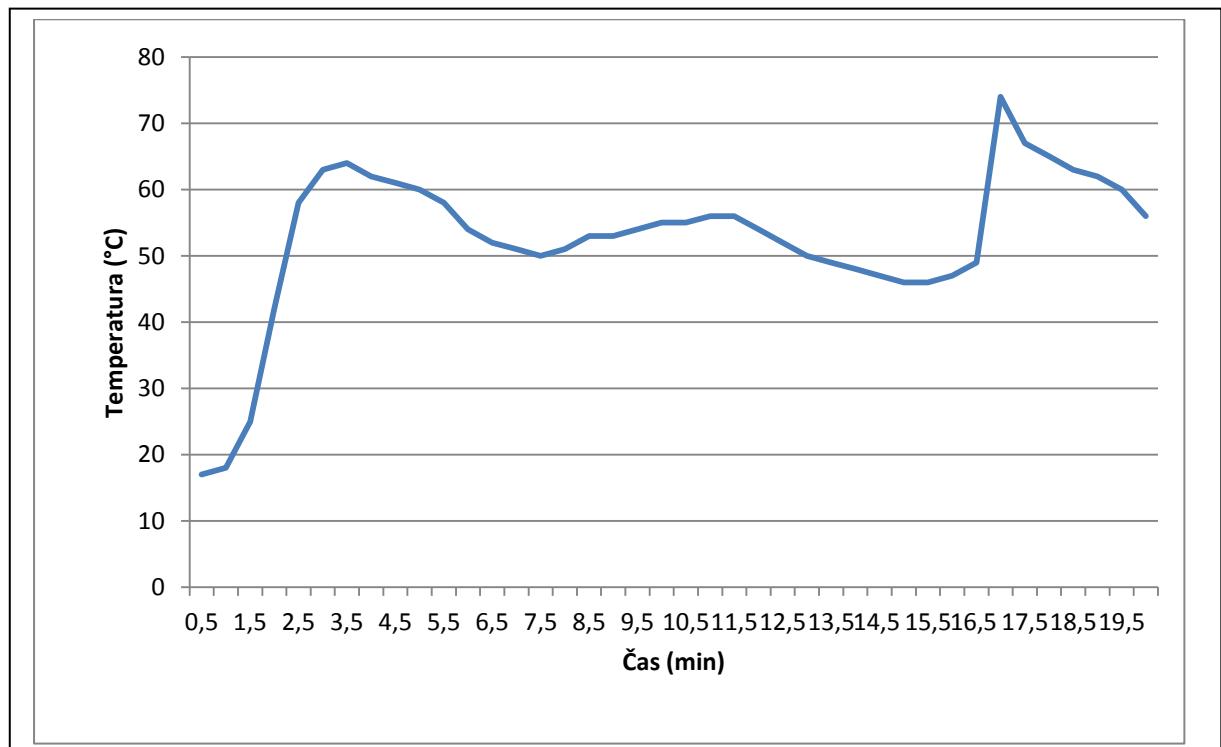
Masa plinastih produktov: 1,82g

Opombe: Po 16 minutah sem nehal segrevati. V določenih intervalih je nastajala »mehla«. To so bili kratki, a močni izbruhi. Preostanek v reakcijski posodi je svetlejše barve. Pri gorenju sem opazil, da je plamen manj sajast in manj intenziven.

$$\mu = \frac{m_t + m_p}{m_s (\text{vhodni material})} = 63,3\%$$

$$\tau = \frac{m_t}{m_t + m_p} = 71,7\%$$

Graf 4: Graf odvisnosti temperature od časa pri pirolizi PE s katalizatorjem opeka



3.5. Preizkus s katalizatorjem – cement

Masa bučke: 92,11g

Masa bučke z vzorcem pred reakcijo (brez kat.): 102,07g

Masa bučke z vzorcem pred reakcijo (s kat.): 105,48g

Masa bučke po reakciji: 98,31g

Masa kivete: 13,21g

Masa kivete po reakciji: 16,70g

Masa vzorca (vhodnega materiala): 9,96g

Masa tekočih produktov: 3,49g

Masa trdnih preostankov: 2,79g

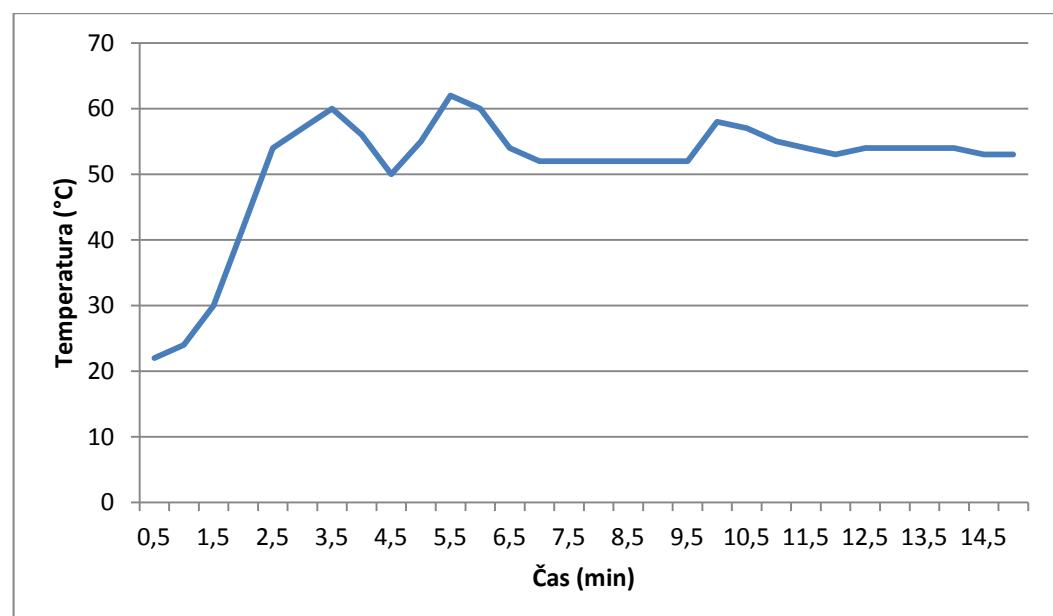
Masa plinastih produktov: 3,68g

Opombe: Med peto in šesto minuto je intenzivno nastajal plin. V tem intervalu je bila tudi najvišja T. Izbruhi »megle« so enaki kot pri prejšnjem poizkusu. Nastaja vosku podobna snov, ki se takoj stali. . Tekoči produkti so motne, svetlo rumene barve.

$$\mu = \frac{m_t + m_p}{m_s(\text{vhodni material})} = 72\%$$

$$\tau = \frac{m_t}{m_t + m_p} = 47\%$$

Graf 5: Graf odvisnosti temperature od časa pri pirolizi PE s katalizatorjem cement



3.6. Preizkus s katalizatorjem - pasta za lotanje

Masa bučke: 96,11g

Masa bučke z vzorcem pred reakcijo (brez kat.): 106,08g

Masa bučke z vzorcem pred reakcijo (s kat.): 110,19g

Masa bučke po reakciji: 100,77g

Masa kivete: 13,42g

Masa kivete po reakciji: 19,22g

Masa vzorca (vhodnega materiala): 9,97g

Masa tekočih produktov: 5,87g

Masa trdnih preostankov: 2,79g

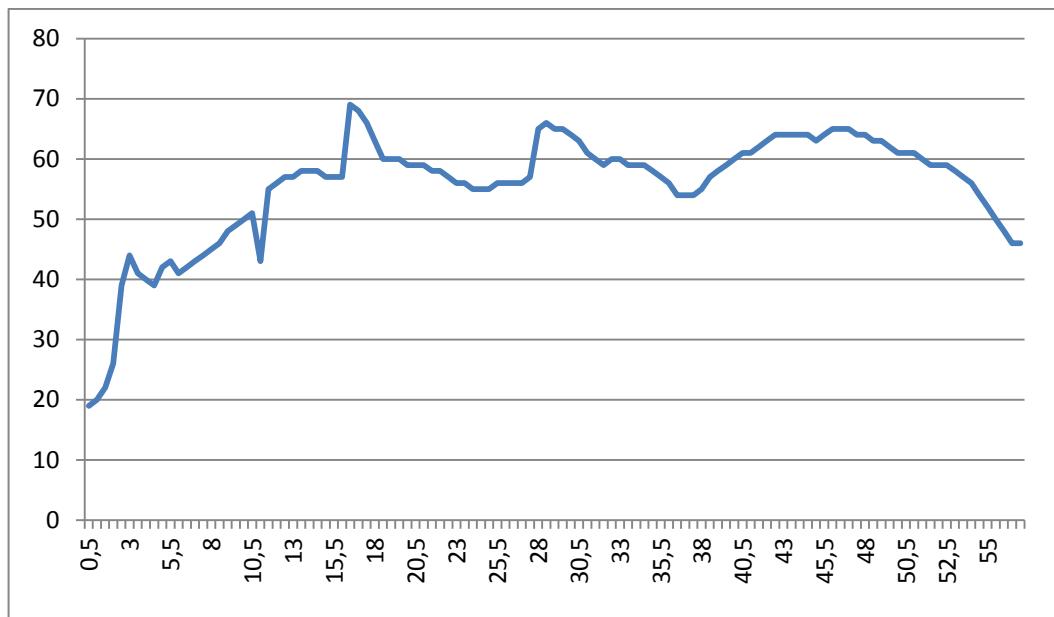
Masa plinastih produktov: 1,31g

$$\mu = \frac{m_t + m_p}{m_s(vzorca)} = 72,01\%$$

$$\tau = \frac{m_t}{m_t + m_p} = 82\%$$

Opombe: Po treh minutah segrevanja je nastajala »megla«. Prvi tekoči produkti so začeli nastajati po štirih minutah in pol. Nastale so štiri plasti (od spodaj navzdol): oranžna (malo), bela (malo), rumena (zelo veliko) in plast zlato rumene barve (zelo malo). Kasneje so se te plasti med sabo pomešale.

Graf 6: Graf odvisnosti temperature od časa pri pirolizi PE s katalizatorjem pasta za lotanj



3.7. Preizkus s katalizatorjem - perlit

Masa bučke: 107,82g

Masa bučke z vzorcem pred reakcijo (brez kat.): 117,07g

Masa bučke z vzorcem pred reakcijo (s kat.): 120,29g

Masa bučke po reakciji: 113,10g

Masa kivete: 18,52g

Masa kivete po reakciji: 22,03g

Masa vzorca (vhodnega materiala): 9,25g

Masa tekočih produktov: 3,51g

Masa trdnih preostankov: 2,06g

Masa plinastih produktov: 3,86g

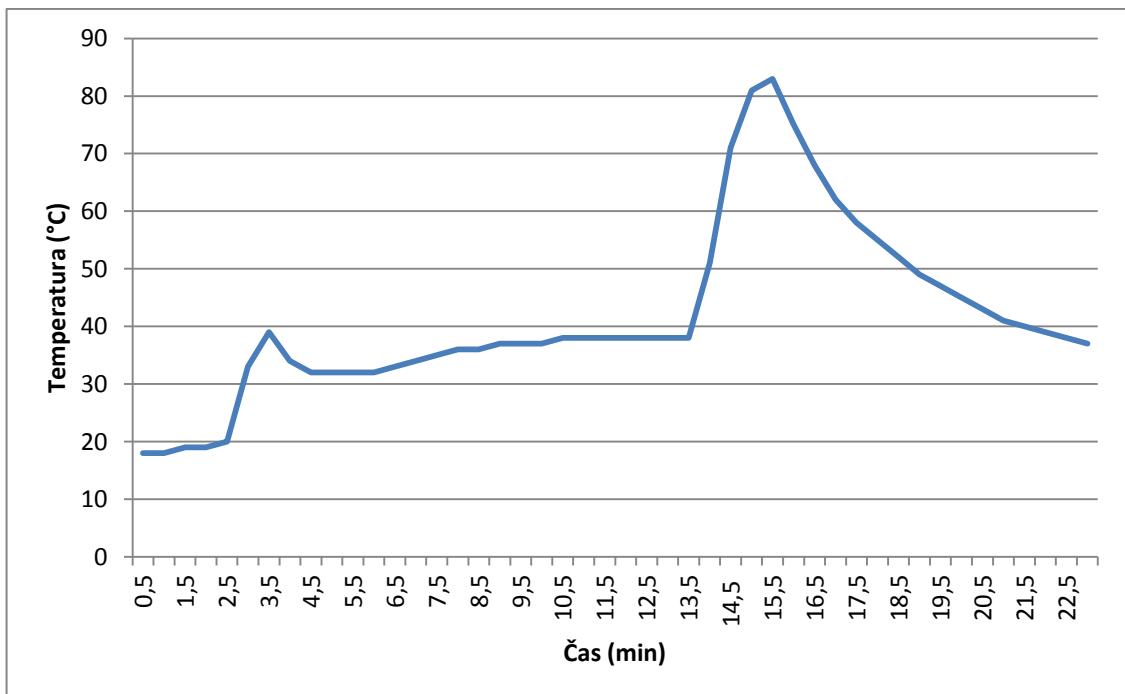
$$\mu = \frac{m_t + m_p}{m_s(\text{vzorca})} = 78\%$$

$$\tau = \frac{m_t}{m_t + m_p} = 49\%$$

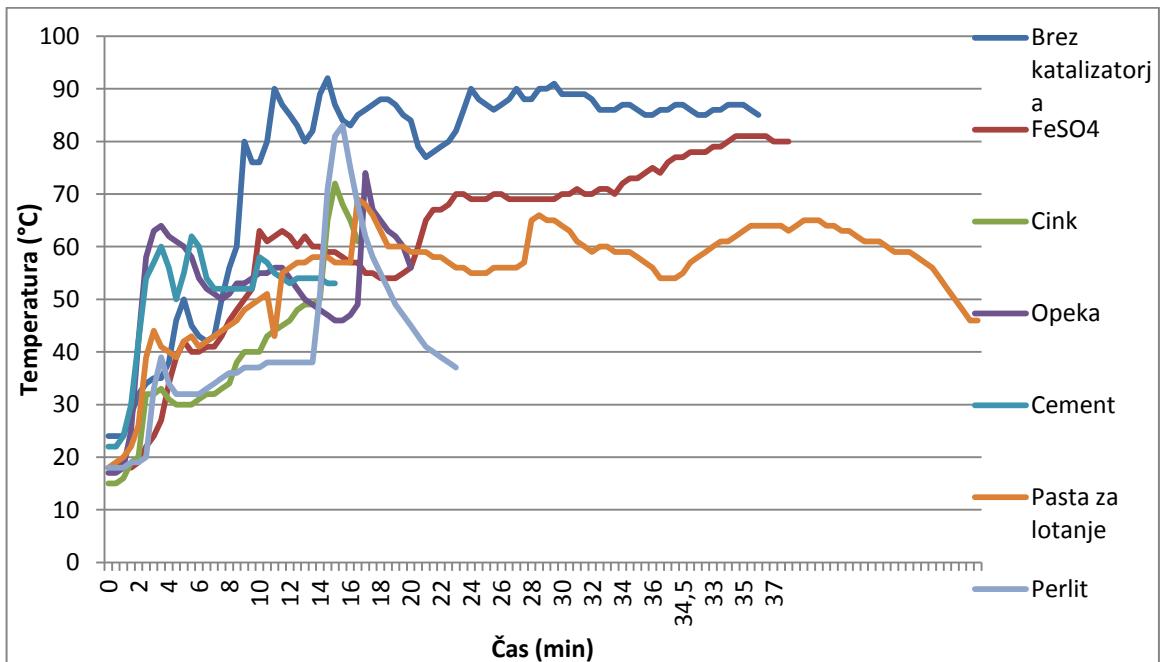
Opombe: Gorljivi plini so intenzivneje nastajali v intervalu od 1,5 do 4 minute.

Prvi tekoči produkti so nastali po tem času

Graf 7: Graf odvisnosti temperature od časa pri pirolizi PE s katalizatorjem perlit



Graf 8: Primerjava grafov vseh vzorcev



Iz grafa je razvidno, da prisotnost katalizatorja znižala potrebno temperaturo, kakor tudi podaljšala čas reakcije in s tem omogočila večji izkoristek.

4. SESTAVA PRODUKTOV IZ PE VREČK

V šolskem laboratoriju sem v dobljenih produktih skušal dokazati prisotnost nekaterih organskih snovi npr. z dvojnimi oz. trojnimi vezmi,t.j. prisotnost nenasičenih spojin, prisotnost aromatskih spojin in mogoče še alkoholov. Za dokazovanje dvojnih oz trojnih vezi sem uporabil bromovico, ki je rjavkaste barve. S tem, ko se bromovica razbarva, lahko, dokažemo nenasičenost organskih spojin. V tem primeru poteče elektrofilna adicija. Pri tej reakciji se vežejo atomi broma na atoma ogljika, ki sta povezana z multiplo vezjo.

Za dokazovanje aromatičnosti v produktih sem uporabil aluminijev(III) klorid in kloroform. Potekla je elektrofilna substitucija. Elektrofil zamenja vodikov atom v obroču aromatske spojine. Kloroform je brezbarvna tekočina. Ob prisotnosti benzena se obarva rdeče, če je prisoten naftalen pa modro.

Dokazoval sem še prisotnost alkoholov. Hidroksilno skupino v alkoholih najpogosteje dokazujemo s kislo raztopino kalijevega dikromata(VI). Pri tem se alkohol oksidira do aldehyda ali ketona in dalje v kislino. Oranžna raztopina dikromatnih(VI) ionov pa se reducira do zelene raztopine kromovih(III) ionov. Da se to zgodi, postavimo vzorec v vodno kopel in segrevamo.

4.1. Rezultati dokaznih reakcij

Tabela 1: Rezultati dokaznih reakcij

Vzorec	Bromovica	Kloroform	Kalijev dikromat (VI)
Brez katalizatorja	Razbarvanje	/Ni reakcije	Rumenkasta barva in temna plavajoča plast
S cinkom	Razbarvanje	Rdeča barva	Barva belega vina in temna plavajoča plast
Z opeko	Razbarvanje	Gosta krvavo rdeča oborina	Rumenooranžna barva in temna plavajoča plast
Brezvoden FeSO ₄	Ni spremembe	Sivo zelenomodra barva	Umazana temnozelena barva
Perlit	Razbarvanje	Ni spremembe	Olivno zelena
Cement	Razbarvanje	Rdeča barva	Olivno zelena
Pasta za lotanje	Razbarvanje	Krvavo rdeča barva	Olivno zelena

Sklepamo lahko, da so v večini produktov pirolize prisotne nenasičene spojine z dvojnimi in trojnimi vezmi in aromatične spojine, razen v vzorcu brez katalizatorja in s perlitom. V nekaterih primerih bi bili lahko prisotni tudi alkoholi, kar dokazuje zelenoobarvanje. Prisotnost aromatskih spojin ni zaželena, saj so lahko zdravju škodljive (glej sliko 6,7,8).

4.2. Kalorimetrična analiza

Ugotavljali smo količino toplote, ki se sprosti pri gorenju produktov pirolize. Zardi izredne vnetljivosti produktov smo za nasvet prosili na Fakulteti za kemijo in kemijo tehnologijo, kjer so analizirali dva vzorca: vzorec dobljen pri pirolizi brez katalizatorja in vzorec s cinkom. Ugotovili so, da je sežigna toplota vzorca brez katalizatorja 34,8 kJ/g in s katalizatorjem 38,4 kJ/g. Ti vrednosti se kar približata vrednosti dizla, ki znaša 44,8 kJ/g.

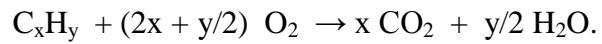


Slika 4: Aparatura za kalorično analizo FKKT

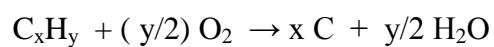
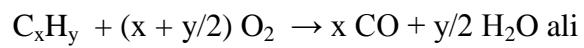
5. DRUGA OPAŽANJA

Ker se je v vodnem hladilniku aparature nabirala voskasta snov, sem se odločil dati vzorec v hladilnik in v zamrzovalnik. Pustil sem ju nekaj časa pri nizkih temperaturah. V hladilniku se ni zgodilo nič. V zamrzovalniku s temperaturo minus 17°C, se je vzorec po nekaj času strdil. Ko sem vzorec vzel iz zamrzovalnika in ga pustil v prostoru s temperaturo 17°C, se je kmalu stopil. Če bi uporabljali produkte dobljene s pirolizo polietenskih vrečk kot pogonsko gorivo avtomobilov, bi pri nizkih temperaturah nastajala trdna tako kot pri uporabi dizel goriva, kar preprečujejo z dodatki proti strjevanju (glej sliko 5). Vse vzorce sem tudi prižgal v izparilnici, ki sem jo postavil v digestorij. Opazil sem, da gorijo različno. Vzorec, kjer sem uporabil cink in perlit je gorel s sajastim plamenom, je prasketal ob prisotnosti isker. Vzorec, kjer sem uporabil pasto za lotanje je gorel sajasto. Vzorec dobljen z opečnatim katalizatorjem je slabo gorel. S katalizatorjem FeSO_4 je bil plamen manj sajast, pri cementu pa saj skoraj ni bilo. Sklepamo lahko, da je vsebnost ogljika v vzorcih različna. Veliko saj nastaja pri nepopolnem gorenju ogljikovodikov in pri gorenju aromatskih spojin (glej sliko 9).

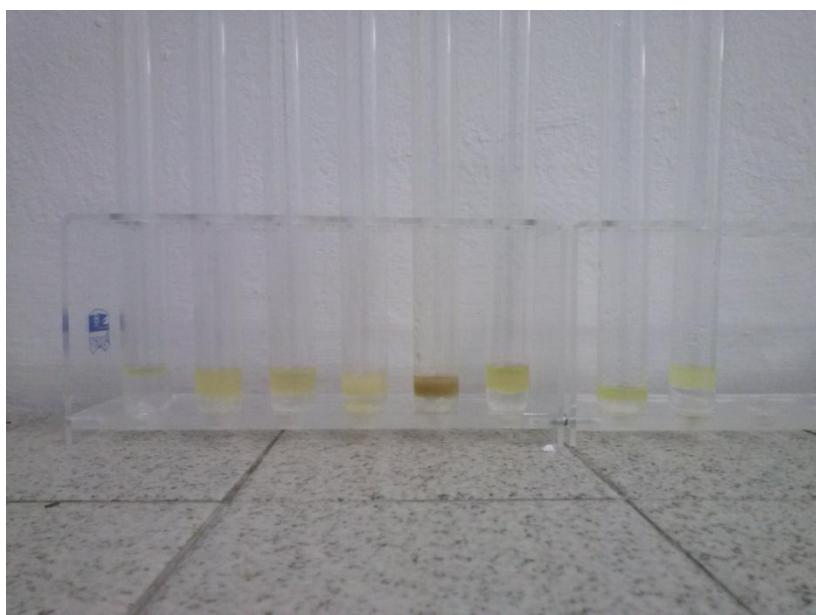
Popolno gorenje ogljikovodikov poteka v skladu z enačbo:



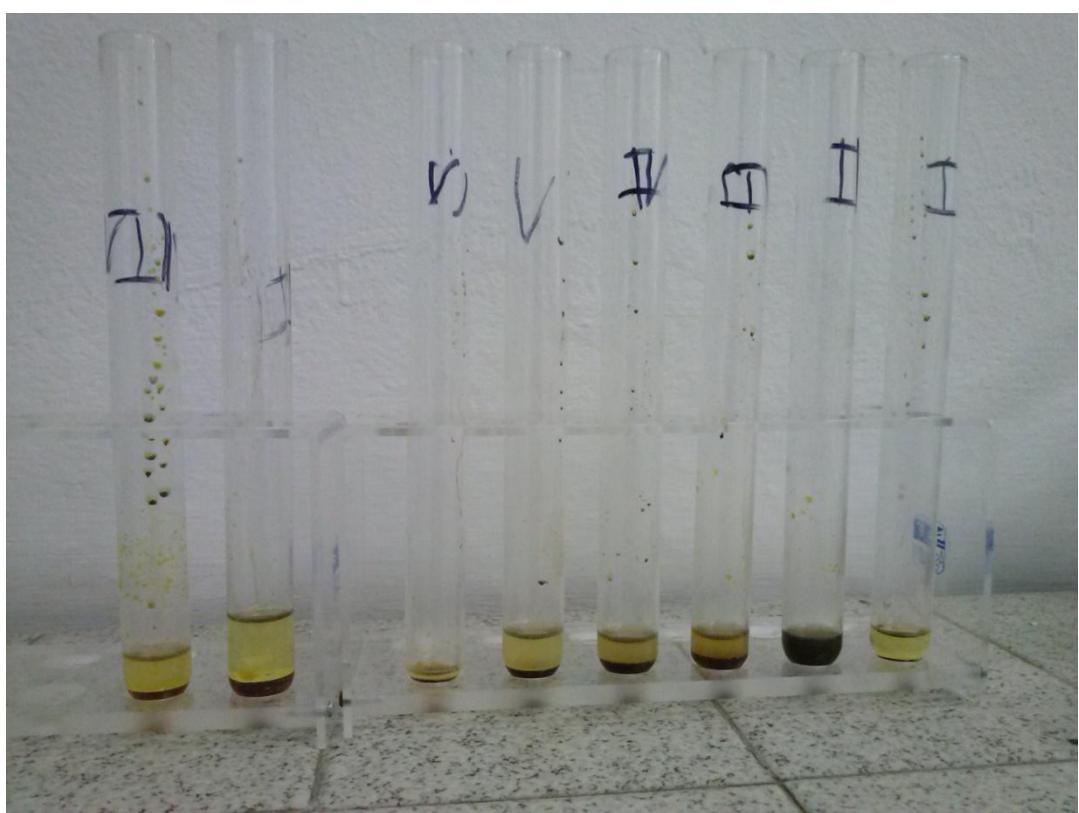
Nepopolno gorenje pa poteka v skladu z enačbo:



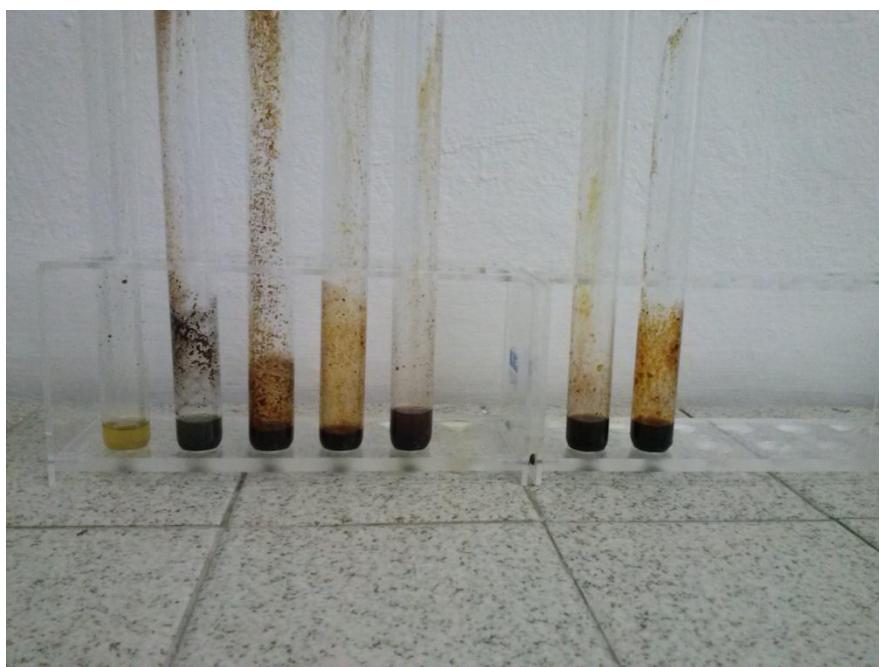
Slika 5: Slika zamrznjenih vzorcev



Slika 6: Slika eksperimenta zbromovico (od leve proti desni: brez katalizatorja, z vrelimi kamenčki, opeko, cementom, FeSO_4 , perlitom, cinkom in pasto za lotanje)



Slika 7: Slika eksperimenta s kalijevim dikromatom (VI) (od leve proti desnim: pasta za lotanje, cink, brez katalizatorja, vrelni kamenčki, opeka, cement, FeSO_4 , perlit)



Slika 8: Slika eksperimenta s kloroformom in aluminijevim trikloridom (od leve proti desni: brez katalizatorja, vrelnimi kamenčki, opeka, cement, FeSO_4 , perlit, cink in pasta za lotanje)



Slika 9: Preostanki žgalnega preizkusa (od leve proti desni: perlit, vrelni kamenčki, cement, FeSO_4 , opeka, pasta za lotanje in cink)

6. ZAKLJUČEK

V inovacijskem projektu sem izvedel pirolizo PE in ugotavljal vpliv katalizatorjev. Zanimalo me je, kako katalizator vpliva na pirolizo Z eksperimenti sem dokazal, da imajo nekateri katalizatorji pozitiven vpliv na pirolizo PE. Kot najboljši katalizator se je izkazal, saj je zmanjšal čas in znižal temperaturo ter povečal izkoristek reakcije. Cink je cenen element, ki je ga ni težko dobiti. Kot učinkovit katalizator bi še izpostavil pasto za lotanje, ki vsebuje kositer. Ima pa nekaj slabosti: podaljša čas reakcije, zmanjša tekočinski izkoristek in povzroči nastanek heterogene zmesi štirih tekočin.

Postavljeno hipotezo, da bi lahko vse produkte uporabimo kot goriva sem potrdil. Ugotovil sem, da so produkti pirolize bolj ali manj gorljivi. To hipotezo potrjujejo tudi rezultati analize, ki so jo opravili na FKKT v Mariboru, iz katere je razvidno, da je sežigna toplota podobna sežigni toploti dizla. Iz opravljene kalorične analize lahko vidimo, da je sežigna toplota zelo podobna sežigni toploti dizla. Produkti pirolize kažejo podobnost z dizelskim gorivom tudi s strjevanjem pri nizki temperaturi.

Potrdil sem tudi hipotezo, ki pravi, da pri pirolizi nastanejo različni organski produkti (nenasičene spojine, aromatske spojine, organske kisikove spojine), kar sem dokazal z razbarvanjem bromovice, z nastankom obarvanih produktov pri reakciji s kloroformom in spremembbo barve kalijevega dikromata. Upravičeno lahko trdim, da ima piroliza polietenskih vrečk prihodnost, saj jih lahko predelamo v gorljive produkte in s tem delno razbremenimo naravo in odlagališča, kar je z ekonomskega in naravovarstvenega stališča zelo zaželeno.

7. DRUŽBENA ODGOVORNOST

Piroliza PE vrečk oz. splošno plastike ima prihodnost, saj je razgradnja v naravi dolgotrajna, odlagališča polna, odpadki pa tudi na travnikih, v gozdovih itn.

S pirolizo dobimo tekoče in plinaste produkte, ki jih lahko uporabimo kot goriva. Pri pirolizi porabimo veliko energije, kar bi lahko rešili z gorljivimi stranskimi produkti v plinastem stanju, ki bi jih dozirali v gorišče aparature za pirolizo. Pri pirolizi ostane tudi majhna količina trdnega preostanka

Postopek bi lahko imel velik vpliv na družbo, saj bi omogočal nova delovna mesta ter davek na dobiček, ki bi pripadal državi.

VIRI IN LITERATURA

Literatura

DR. KORNHAUSER, Aleksandra. *Organska kemija za osmi razred osnovne šole*. 8. Izdaja. Ljubljana: Založba obzorja Maribor, 1981. 182 str. 547 (075.2).

PARKER, Steve. *Gradiva: Plastika*. Murska Sobota: Pomurska založba, 2004. 32 str. ISBN 86-195-384-X.

PLENIČAR, Mario. *Nafta*. Ljubljana : Mladinska knjiga, 1976. 20 str. 622.323 (02.053.2).

SMRDU, Andrej. *Kemija, snov in spremembe 3: Učbenik za kemijo v 3. letniku gimnazije*. II. izdaja. Ljubljana: Založništvo Jutro, 2010. 184 str. ISBN 978-961-6433-94-5.

TIŠLER, Miha. *Organska kemija*. Druga izdaja. Ljubljana: Državna založba Slovenije, 1988. 515 str. 547(075.8).

Viri

http://sl.wikipedia.org/wiki/Organska_kemija

http://sl.wikipedia.org/wiki/Plasti%C4%8Dna_vre%C4%8Dka

PRILOGE

1.) Poskus brez katalizatorja

Tabela 2: Tabela temperature v odvisnosti od časa pri pirolizi PE brez katalizatorja

Čas (min)	Temp. (°C)	Čas (min)	Temp. (°C)	Čas (min)	Temp. (°C)	Čas (min)	Temp. (°C)
0	24	13,5	82	24,5	88	34,5	87
0,5	24	14	89	25	87	35	86
1	24	14,5(najvišja T)	92	25,5	86	35,5	85
1,5	28	15	87	26	87	36	85
2	32	15,5	84	26,5	88	33	86
2,5	34	16	83	27	90	33,5	86
3	35	16,5	85	27,5	88	34	87
3,5	35	17	86	28	88	34,5	87
4	38	17,5	87	28,5	90	35	86
4,5	46	18	88	29	89	35,5	85
5	50	18,5	88	29,5	89	36	85
5,5	45	19	87	30	88	33	86
6	43	19,5	85	30,5	86	33,5	86
6,5	42	20	84	31	89	34	87
7	43	20,5	79	31,5	89	34,5	87
7,5	50	21	77	32	88	35	87
8	56	21,5	78	33	86	35,5	86
8,5(začetek reakcije)	60	22	79	33,5	86	36	85
9	80	22,5	80				
9,5	76	23	82				
10	76	23,5	86				
10,5	80	24	90				
11	90						
11,5	87						
12	85						
12,5	83						

2.) Poskus z FeSO₄

Tabela 3: Tabela odvisnosti temperature od časa pri pirolizi PE s katalizatorjem- brezvodni FeSO₄

Čas (min)	Temp. (°C)	Čas (min)	Temp. (°C)	Čas (min)	Temp. (°C)
0	18	16,5	58	33	71
0,5	18	17	57	33,5	70
1	19	17,5	57	34	70
1,5	18	18	55	34,5	71
2	19	18,5	55	35	71
2,5	22	19	54	35,5	70
3	24	19,5	54	36	72
3,5	27	20	54	36,5	73
4	34	20,5	55	37	73
4,5	39	21	56	37,5	74
5(začetek reakcije)	42	21,5	60	38	75
5,5	40	22	65	38,5	74
6	40	22,5	67	39	76
6,5	41	23	67	39,5	77
7	41	23,5	68	40	77
7,5	43	24	70	40,5	78
8	46	24,5	70	41	78
8,5	48	25	69	41,5	78
9	50	25,5	69	42	79
9,5	52	26	69	42,5	79
10	63	26,5	70	43	80
10,5	61	27	70	43,5	81
11	62	27,5	69	44	81
11,5	63	28	69	44,5	81
12	62	28,5	69	45	81
12,5	60	29	69	45,5	81
13	62	29,5	69	46	80
13,5	60	30	69	46,5	80
14	60	30,5	69	47	80
14,5	59	31	70		

15	59	31,5	70
----	----	------	----

3.) Poskus s cinkom

Tabela 4: Tabela odvisnosti temperature od časa pri pirolizi PE s katalizatorjem -Zn

Čas (min)	Temp. (°C)	Čas (min)	Temp. (°C)
0	15	8,5	38
0,5	15	9	40
1	16	9,5	40
1,5	19	10	40
2	20	10,5	43
2,5	32	11	44
3	32	11,5	45
3,5	33	12	46
4	31	12,5	48
4,5	30	13	49
5	30	13,5	49
5,5	30	14	50
6	31	14,5	65
6,5	32	15	72
7	32	15,5	68
7,5	33	16	65
8	34	16,5	61

4.) Poskus z opeko

Tabela 5: Tabela odvisnosti temperature od časa pri pirolizi PE s katalizatorjem -opeka

Čas (min)	Temp. (°C)	Čas (min)	Temp. (°C)	Čas (min)	Temp. (°C)
0	17	8,5	53	17	74
0,5	17	9	53	17,5	67
1	18	9,5	54	18	65
1,5	25	10	55	18,5	63
2	42	10,5	55	19	62
2,5	58	11	56	19,5	60
3	63	11,5	56	20	56
3,5	64	12	54		
4	62	12,5	52		
4,5	61	13	50		
5	60	13,5	49		
5,5	58	14	48		
6	54	14,5	47		
6,5	52	15	46		
7	51	15,5	46		
7,5	50	16	47		
8	51	16,5	49		

5.) Poskus s cementom

Tabela 5: Tabela odvisnosti temperature od časa pri pirolizi PE s katalizatorjem -cement

Čas (min)	Temp. (°C)	Čas (min)	Temp. (°C)
0	22	8	52
0,5	22	8,5	52
1	24	9	52
1,5	30	9,5	52
2	42	10	58
2,5	54	10,5	57
3	57	11	55
3,5	60	11,5	54
4	56	12	53
4,5	50	12,5	54
5	55	13	54
5,5	62	13,5	54
6	60	14	54
6,5	54	14,5	53
7	52	15	53
7,5	52		

6.) Poskus s pasto za spajkanje

Tabela 6: Tabela odvisnosti temperature od časa pri pirolizi PE s katalizatorjem -pasta za spajkanje

Čas (min)	Temp. (°C)	Čas (min)	Temp. (°C)	Čas (min)	Temp. (°C)
0	18	20,5	59	41	61
0,5	19	21	59	41,5	62
1	20	21,5	58	42	63
1,5	22	22	58	42,5	64
2	26	22,5	57	43	64
2,5	39	23	56	43,5	64
3	44	23,5	56	44	64
3,5	41	24	55	44,5	64
4	40	24,5	55	45	63
4,5	39	25	55	45,5	64
5	42	25,5	56	46	65
5,5	43	26	56	46,5	65
6	41	26,5	56	47	65
6,5	42	27	56	47,5	64
7	43	27,5	57	48	64
7,5	44	28	65	48,5	63
8	45	28,5	66	49	63
8,5	46	29	65	49,5	62
9	48	29,5	65	50	61
9,5	49	30	64	50,5	61
10	50	30,5	63	51	61
10,5	51	31	61	51,5	60
11	43	31,5	60	52	59
11,5	55	32	59	52	59
12	56	32,5	60	52,5	59
12,5	57	33	60	53	58
13	57	33,5	59	53,5	57
13,5	58	34	59	54	56
14	58	34,5	59	54,5	54
14,5	58	35	58	55	52

15	57	35,5	57	55,5	50
15,5	57	36	56	56	48
Čas (min)	Temp. (°C)	Čas (min)	Temp. (°C)	Čas (min)	Temp. (°C)
16	57	36,5	54	56,5	46
16,5	69	37	54	57	46
17	68	37,5	54		
17,5	66	38	55		
18	63	38,5	57		
18,5	60	39	58		
19	60	39,5	59		
19,5	60	40	60		
20	59	40,5	61		

7.) Poskus s perlitom

Tabela7: Tabela odvisnosti temperature od časa pri pirolizi PE s katalizatorjem -perlit

Čas (min)	Temp. (°C)	Čas (min)	Temp. (°C)	Čas (min)	Temp. (°C)	Čas (min)	Temp. (°C)
0	18	6	32	12	38	18	55
0,5	18	6,5	33	12,5	38	18,5	52
1	18	7	34	13	38	19	49
1,5	19	7,5	35	13,5	38	19,5	47
2	19	8	36	14	51	20	45
2,5	20	8,5	36	14,5	71	20,5	43
3	33	9	37	15	81	21	41
3,5	39	9,5	37	15,5	83	21,5	40
4	34	10	37	16	75	22	39
4,5	32	10,5	38	16,5	68	22,5	38
5	32	11	38	17	62	23	37
5,5	32	11,5	38	17,5	58		