

PÓROVITÉ KATALYZÁTORY PODPORUJÚCE KONVERZIU VODÍKA V PYROLYZÁTE ZMESÍ POLYMÉROV

P. Bober¹, P. Zamostný², A. Oriňák³, J. Ladomerský¹

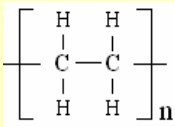
¹Fakulta ekológie a environmentalistiky, Technická univerzita vo Zvolene, T.G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, ²Fakulta chemickej technológie, Vysoká škola chemicko-technologická v Prahe, Technická 5 166 28 Praha 6 – Dejvice, ³Prírodovedecká fakulta, Ústav chemických vied, Univerzita P.J. Šafárika, Moyzesová 11, 041 54 Košice¹

Základné informácie o vodíku

Vodík vykazuje najväčší potenciál nahradiť fosílnu palivá v doprave, poskytuje možnosť bezemisného vysoko-účinného energetického zužitkovania v palivových článkoch, vodíkových motoroch a spaľovacích turbínach. Zásoby vodíka na Zemi sú veľké (je tretím najrozšírenejším prvkom). Avšak vodík je potrebné definovať ako nosič energie, nie ako primárny zdroj. Znamená to, že ho môžeme vyrobiť z rôznych, často lokálne výhodných zdrojov energie a to obnoviteľných (výnimočne, ak je to výhodné, aj neobnoviteľných). Je ho možné vyrobiť za pomoci iných nosičov energie, ako napr. elektrická energia pri elektrolýze vody, teplo pri termochemickom rozklade.

Polyetylén (HDPE)

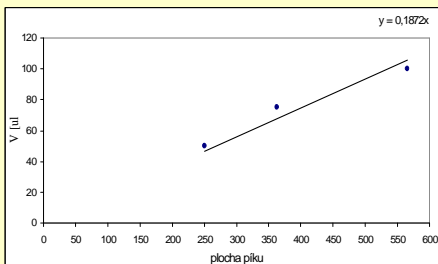
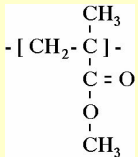
Polyetylén je hlavným predstaviteľom polyolefínov, ktoré sú podobne ako ostatné polyméry heterogénne materiály. Táto heterogenita je daná rôznou dĺžkou polymérnych reťazcov - širokou distribúciou molekulovej hmotnosti, rozdielmi v chemickom zložení týchto reťazcov, stavbou reťazcov vo vetvených a sieťovaných materiáloch.



Polymetylmakrylát (PMMA)

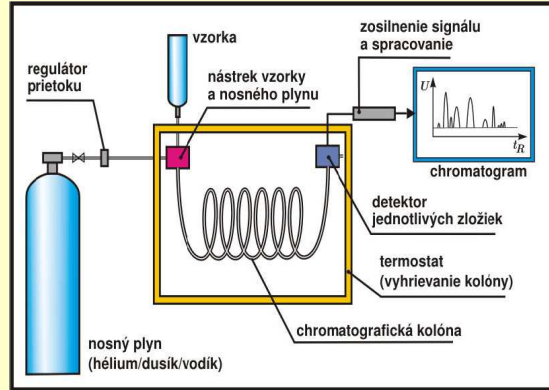
Z polymetakrylových esterov je najpoužívanejší polymetylmakrylát (PMMA). Dobre odoláva zriedeným kyselinám, zásadám a roztokom solí i oxidačnej atmosfére. Nie je odolný voči organickým kyselinám.

Využitie polymetylmakrylátu je veľmi široké: v stavebníctve, lekárstve, optike, elektrotechnike atď...



Kalibračný graf závislosti objemu od plochy píku plynného vodíka $V[\mu\text{l}] = f(\text{plocha})$

Schematický náčrt plynového chromatografu



Plynová chromatografia v spojení s hmotnostnou spektrometriou GC/MS.

Kombinácia plynovej chromatografie s hmotnostnou spektrometriou (metóda GC/MS) patrí medzi najúčinnéjšie analytické metódy, ktoré dostatočne informujú o zložkách aj vo veľmi komplikovaných zmesiach. Pri metóde GC/MS sa využíva výnimočná separačná schopnosť plynovej chromatografie so selektívnou hmotnostnou spektrometriou.

Hmotnostná spektrometria (MS) je metóda na meranie pomerného zastúpenia iónov a ich hmotností v spektre. Hmotnostno-spektrometrické analýzy možno principiálne robiť len pre látky dostatočne prchavé a štruktúrne stabilné, ktoré možno ionizovať v zriedenej plynnej fáze.

Pyrolýza



Pyrolyzný injektor

Separácia



Chromatografická kolóna (Molsieve 5A)

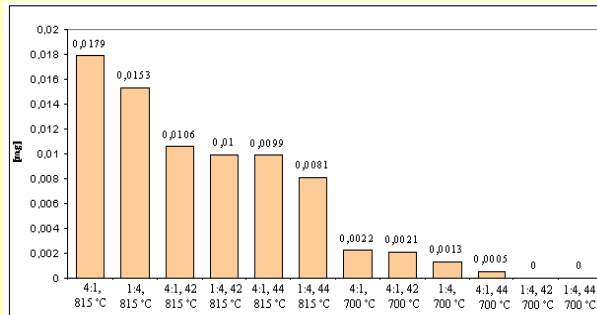
Detekcia



Hmotnostný spektrometer

Mechanismy pyrolytickej degradácie polymérov

Polyméry pozostávajúce z veľkého množstva molekúl sa počas pyrolýzy pri vyšších teplotách rozkladajú na menšie fragmenty. Degradácia mechanizmus toho ktorého polyméru úzko súvisí s jeho charakterom. Klasické pyrolyznú spaľovanie plastových odpadov prebieha v spaľovacích zariadeniach pri vysokých teplotách po dobu niekoľkých sekúnd. Jeho hlavným cieľom je dosiahnutie maximálneho stupňa oxidácie týchto látok. Iný pohľad na pyrolýzu polymérov prezentuje využitie Py-GC. Táto metóda na rozdiel od veľkokapacitného pyrolyzného spaľovania umožňuje identifikovať produkty spaľovania ako aj optimalizovať proces degradácie polymérov.



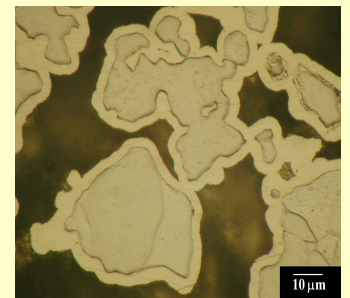
Hmotnosti vodíka získaného zo zmesí polymérov v pomere HDPE:PMMA = 4:1, HDPE:PMMA = 1:4, kovovými aditívami 42 a 44, a pri pyrolyzných teplotách 700 °C a 815 °C prepočítané na 1 mg návažky

Najväčšiu hmotnosť vodíka získaného zo zmesí polymérov sme zaznamenali pri pyrolyznej teplote 815 °C a pomere HDPE:PMMA = 4:1, a to 17,9 · 10⁻³ mg vodíka / 1 mg návažky zmesi polymérov

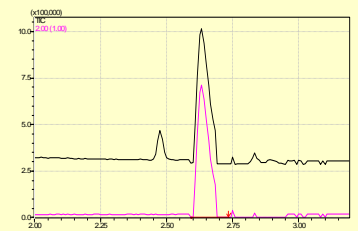
Vo všetkých prípadoch optimalizácie podmienok Py-GC/MS analýzy vodíka vystupuje pyrolyzná teplota 815 °C v dôsledku účinnejšej pyrolyznej degradácie polymérov v porovnaní s degradáciou pri pyrolyznej teplote 700 °C.

Optimálny pomer zmesi polymérov pre maximálnu produkciu vodíka bol HDPE:PMMA = 4:1 v dôsledku väčšieho zastúpenia HDPE v zmesi polymérov, kde k štiepeniu molekúl vodíka dochádza ľahšie v porovnaní s polymérom PMMA.

Prídavkom kovových aditív sa nepotvrdil nárast konverzie vodíka, čoho príčinou bola tepelná adsorpcia kovového aditíva počas pyrolyznej degradácie zmesi polymérov, v dôsledku čoho účinok pyrolyznej teploty na degradáciu polymérov bol omnoho menší v porovnaní s účinkom pyrolyznej teploty vo vzorkách bez prítomného kovového aditíva.



Optický snímok: práškové častice železa pokryté niklom; priečný rez. Priemer zrn: 45-63 μm (kovové aditíva 42, 44)



Najväčšia plocha píku vodíka získaného zo zmesi HDPE:PMMA = 4:1, 815 °C.