



УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊОЈ ЛУЦИ
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ



Милица Ђурђевић, мастер наука

**ОПТИМИЗАЦИЈА ПРИНОСА И РАСПОДЈЕЛЕ
ПРОДУКАТА ПИРОЛИЗЕ СМЈЕСЕ ОТПАДНЕ
ПЛАСТИКЕ ПРИМЈЕНОМ МЕТОДОЛОГИЈЕ
ОДЗИВНИХ ПОВРШИНА**

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Бања Лука, 2026. год.



UNIVERSITY OF BANJA LUKA
FACULTY OF TECHNOLOGY



Milica Đurđević, MSc

**OPTIMIZATION OF YIELD AND DISTRIBUTION OF
PYROLYSIS PRODUCTS OF WASTE PLASTIC MIXTURE
USING RESPONSE SURFACE METHODOLOGY**

DOCTORAL DISSERTATION

Banja Luka, 2026

КОМИСИЈА ЗА ОЦЈЕНУ УРАЂЕНЕ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

МЕНТОР:

Проф. др Саша Папуга,

редовни професор Технолошког факултета, Универзитета у Бањој Луци

Ужа научна област: Процесно инжењерство

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

Проф. др Петар Гверо, редовни професор, Машински факултет Универзитета у Бањој Луци

Ужа научна област: Термотехника, предсједник комисије

Проф. др Александар Савић, редовни професор, Технолошки факултет Универзитета у Бањој Луци

Ужа научна област: Биохемијско инжењерство, члан комисије

Проф. др Матко Ерцег, редовни професор, Хемијско-технолошки факултет Свеучилишта у Сплиту

Знанствено поље: Хемијско инжењерство, члан комисије

ИЗЈАВЕ ЗАХВАЛНОСТИ

Израда ове докторске дисертације представљала је дуг, изазован и врло захтјеван процес, који не би био могућ без подршке и разумијевања људи који су били уз мене током цијелог тог пута.

Најприје желим изразити искрену и дубоку захвалност свом ментору, проф. др Саши Папуги, на стрпљењу, посвећености и континуираној подршци. Ваша стручност, смиреност, корисни савјети и конструктивне сугестије значајно су допринијели обликовању ове дисертације. Посебно сам Вам захвална на указаном повјерењу и охрабрењу у тренуцима када су се јављали изазови и питања. Искрену захвалност упућујем и члановима Комисије за оцјену и одбрану докторске дисертације на издвојеном времену, пажљивом читању рада, корисним сугестијама и конструктивним коментарима, који су допринијели унапређењу квалитета ове дисертације.

Велику захвалност дугујем својој породици, која ми је током цјелокупног школовања била чврст ослонац. Ваша безусловна љубав, разумијевање и стрпљење су ми давали снагу да истрајем и завршим овај важан животни и професионални корак. Ваша потпора и вјера у мене су биле од непроцењиве важности за мене.

Посебно се желим захвалити свом супругу на несебичној подршци, љубави и разумијевању. Твоја присутност, охрабрење и подршка учинили су овај пут много лакшим. Био си моја свакодневна мотивација и снага када ми је то било најпотребније.

Желим такође да се захвалим својим пријатељима и радним колегама, који су својим разумијевањем, стрпљењем и пажњом били важан дио овог пута. Ваша присутност и подршка дали су додатну вриједност овом искуству.

Свима вама који сте на било који начин допринијели овом раду искрено се захваљујем и цијеним вашу подршку и помоћ.

Са великом захвалношћу и поштовањем,

Милица Бурђевих

ОПТИМИЗАЦИЈА ПРИНОСА И РАСПОДЈЕЛЕ ПРОДУКАТА ПИРОЛИЗЕ СМЈЕСЕ ОТПАДНЕ ПЛАСТИКЕ ПРИМЈЕНОМ МЕТОДОЛОГИЈЕ ОДЗИВНИХ ПОВРШИНА

Резиме

На данашњем нивоу развоја проблем збрињавања и употребе отпадне пластике и даље представља значајан технолошки изазов. Пластика, као један од загађивача животне средине, посједује значајан потенцијал за материјалну и енергетску валоризацију. Пиролиза се издваја као једна од најперспективнијих и најефикаснијих метода конверзије отпадне пластике као секундарне сировине, омогућавајући добијање пиролитичког уља са карактеристикама сличним конвенционалним горивима.

Циљ ове дисертације је оптимизација приноса и расподеле продуката пиролизе примјеном методологије одзивних површина, уз развој математичког модела који описује утицај састава смјесе и процесне температуре на принос и квалитет добијеног уља. Експериментална истраживања су проведена у реактору са фиксним слојем, развијеном на Технолошком факултету Универзитета у Бањој Луци. Квалитативна и квантитативна анализа продуката пиролизе вршена је на Технолошком факултету Универзитета у Бањој Луци и на Хемијско-технолошком факултету Свеучилишта у Сплиту. Статистичка анализа и оптимизација процеса пиролизе извршене су примјеном методе одзивних површина, уз коришћење лиценцираног софтвера.

Резултати су показали да састав смјесе представља доминантан фактор у одређивању расподеле продуката, док утицај температуре има селективан карактер и зависи од врсте посматране фракције пиролитичког уља. Развијени модели омогућавају предвиђање оптималних процесних услова, чиме се доприноси унапређењу материјалне и енергетске валоризације отпадне пластике и развоју одрживих технологија искоришћавања секундарних сировина.

Кључне ријечи: отпадна пластика, пиролиза отпада, пиролитичко уље, оптимизација процеса, методологија одзивних површина, реактор са фиксним слојем

Научна област: хемијско инжењерство

Ужа научна област: процесно инжењерство

УДК број: 66.092:678.7]:628.477(043.3)

OPTIMIZATION OF YIELD AND DISTRIBUTION OF PYROLYSIS PRODUCTS OF WASTE PLASTIC MIXTURE USING RESPONSE SURFACE METHODOLOGY

Abstract

In the field of waste management, the treatment of waste plastics represents a significant environmental and technological challenge. Plastics, as one of the dominant environmental pollutants, possess considerable potential for energy valorization. Pyrolysis stands out as one of the most efficient conversion methods, enabling the production of pyrolytic oil with properties comparable to conventional fuels.

The aim of this doctoral dissertation is to optimize the yield and distribution of pyrolysis products through the application of Response Surface Methodology (RSM), alongside the development of a mathematical model describing the influence of feedstock composition and process temperature on the yield and quality of the obtained oil. Experimental investigation was conducted in a laboratory-scale fixed-bed reactor developed at the Faculty of Technology, University of Banja Luka. Qualitative and quantitative analysis of pyrolysis products was performed at the Faculty of Technology, University of Banja Luka and at the Faculty of Chemistry and Technology, University of Split. Statistical analysis and process optimization were performed using response surface method, using licensed software.

The results indicate that feedstock composition is the dominant factor in determining product distribution, whereas the influence of temperature is selective and depends on the type of fraction formed. The developed models enable the prediction of optimal process conditions, thereby contributing to the enhancement of energy valorization of waste plastics and the advancement of sustainable waste treatment technologies.

Key words: waste plastic, waste pyrolysis, pyrolytic oil, process optimization, response surface methodology, fixed bed reactor

Scientific field: Chemical Engineering

Field of academic expertise: Process Engineering

UDC: 66.092:678.7]:628.477(043.3)

САДРЖАЈ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Изјаве захвалности

Резиме са кључним ријечима (на српском и енглеском језику)

Садржај

Симболи, скраћенице и ознаке

Списак слика, табела и дијаграма

1. УВОД.....	15
1.1. Уводне напомене о теми и актуелност теме	15
1.2. Образложење предмета и проблема истраживања.....	16
1.3. Обим истраживања.....	17
1.4. Основни задаци и циљеви истраживања.....	17
1.5. Полазне хипотезе истраживања	18
1.6. Научне методе истраживања и план рада	19
1.7. Научни допринос и очекивани резултати истраживања.....	21
1.8. Преглед садржаја рада	21
2. ОТПАДНА ПЛАСТИКА КАО РЕСУРС	23
2.1. Пластика и отпадна пластика	23
2.2. Управљање отпадном пластиком.....	27
2.3. Кључни документи о стратегијама и циљевима за управљање пластичним отпадом.....	30
3. ПИРОЛИЗА ОТПАДНЕ ПЛАСТИКЕ.....	35
3.1. Пиролиза пластике – основне карактеристике процеса	35
3.1.1. Механизам пиролизе најчешће коришћених полимера.....	37
3.2. Подјела пиролизе према врсти процеса	42
3.3. Опис реактора за процес пиролизе пластике	44
3.4. Процесни параметри и њихов утицај на процес пиролизе	51
3.5. Предности и недостаци процеса пиролизе пластике	53
3.6. Термогравиметријске студије процеса пиролизе пластике.....	54
3.7. Референтни примјери пиролизе отпадне пластике у присуству полистирена .	56
3.8. Примјена продуката пиролизе.....	57
4. МЕТОДОЛОГИЈА ОДЗИВНИХ ПОВРШИНА (RSM) И ИСТРАЖИВАЊА ПРОЦЕСА ПИРОЛИЗЕ	59
4.1. Примјена и развој RSM методологије	59

4.2. Типови RSM методологије	60
4.3. Статистичка обрада резултата и валидација модела.....	64
4.4. Примјена методологије одзивних површина у процесима пиролизе пластике	65
5. МЕТОДОЛОГИЈА ИСТРАЖИВАЊА ПРОЦЕСА ПИРОЛИЗЕ ОТПАДНЕ ПЛАСТИКЕ	67
5.1. Материјал и припрема узорака.....	67
5.2. Експериментална истраживања - техника пиролизе у реактору с фиксним слојем	69
5.3. Квантитативна и квалитативна анализа продуката	71
5.3.1. Метода гасне хроматографије (GC-FID)	72
5.3.2. Калибрација система и одређивање ретенционог времена и тачке кључања	73
5.3.3. Метода инфрацрвене спектрометрије са Фуријевом трансформацијом (FTIR).....	77
5.4. RSM методологија у дизајну експеримента и анализи резултата.....	80
5.4.1. Избор дизајна експеримента.....	81
5.4.2. Статистичко вредновање изабраног дизајна експеримента	84
6. РЕЗУЛТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИХ ИСТРАЖИВАЊА	88
6.1. Принос продуката пиролизе	88
6.2. Резултати гасне хроматографије пиролитичких уља.....	89
6.3. Резултати FTIR анализе	101
7. РАЗВОЈ RSM МОДЕЛА И ОПТИМИЗАЦИЈА ПРОЦЕСА ПИРОЛИЗЕ ОТПАДНЕ ПЛАСТИКЕ.....	108
7.1. Развој модела приноса керозина	108
7.2. Развој модела приноса бензина	111
7.3. Развој модела приноса дизела	114
7.4. Развој модела приноса лож уља	116
7.5. Развој модела приноса пиролитичког уља.....	119
7.6. Развој модела приноса гаса	122
7.7. RSM графици	124
7.7.1. Приказ стварних и предвиђених вриједности	130
8. ДИСКУСИЈА.....	137
9. ЗАКЉУЧАК.....	142
9.1. Закључна разматрања.....	142
9.2. Правци даљих истраживања.....	144
ЛИТЕРАТУРА	145
Прилози.....	160

СИМБОЛИ, СКРАЋЕНИЦЕ И ОЗНАКЕ

ABS (Acrylonitrile butadiene styrene)	Акрилонитрил бутадиен стирен
ASTM D2887	Стандардна метода за одређивање дистрибуције опсега кључања нафтних деривата
ATR (Attenuated Total Reflectance)	Пригушена тотална рефлексија
BAT (Best Available Techniques)	Најбоље доступне технологије
BBD (Box-Behnken Design)	Бокс Бенкен дизајн
BP (Boiling point)	Тачка кључања
BTX	Бензен-толуен-ксилен
CCD (Central Composite Design)	Централни композитни дизајн
CH ₄	Метан
CO ₂	Угљен-диоксид
Design Expert 11	Лиценцирани софтвер за оптимизацију
DOD (D-optimal Design)	Д-оптимални дизајн
EPR (Extended Producer Responsibility)	Проширена одговорност потрошача
EU (European union)	Европска унија
FBP (Final boiling point)	Завршна тачка кључања
FCC (Fluid-catalytic cracking)	Флуид каталитичко крековање
FID (Flame ionization detector)	Детектор јонизације пламена
FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy)	Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом
GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry)	Гасна хроматографија - масена спектрометрија
HDPE (High-density polyethylene)	Полиетилен високе густине
IBP (initial boiling point)	Почетна тачка кључања
IOD (I-optimal Design)	И-оптимални дизајн
LCA (Life-Cycle Assessment)	Анализа животног циклуса
LDPE (Low-density polyethylene)	Полиетилен ниске густине
LLDPE (Linear low-density polyethylene)	Линеарни полиетилен ниске густине
MCM-41 (Mobil Composition Matter No. 41)	Мезопорозни материјал на бази силике, користи се као катализатор
MMA (Methyl Methacrylate)	Метил метакрилат
M _w	Моларна маса
N ₂	Азот
OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development)	Организација за економску сарадњу и развој
PET (Polyethylene terephthalate)	Полиетилентерефталат
PID (Proportional-integral-derivative)	Proporcionalno-integralni-diferencijalni regulator

PMMA (Polymethyl methacrylate)	Полиметил метилкрилата
Post consumer waste	Отпад након потрошње
PP (Polypropylene)	Полипропилен
PS (Polystyrene)	Полистирен
PVC (Polyvinyl chloride)	Поливинил хлорид
RMI (Responsible Minerals Initiative)	Иницијатива за сировине
RSM (Response Surface Methodology)	Методологија одзивних површина
RT (Retention time)	Вријеме ретенције
TGA (Thermogravimetric analysis)	Термогравиметријска анализа
UATR (Universal Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared)	Универзална ослабљена тотална рефлексија Фуријеове трансформације инфрацрвеног зрачења
VIF (Variance inflation factor)	Фактор инфлације варијансе
ИЦ	Инфрацрвено зрачење
ПАХ	Полуциклични ароматични угљоводоници

СПИСАК СЛИКА

Слика 1: Циљеви одрживог развоја (28).....	33
Слика 2: Механизам реакције пиролизе различитих полимера (49)	41
Слика 3: Шематски приказ реактора са фиксним слојем (64).....	45
Слика 4: Шематски приказ реактора за флуидизованим слојем (64)	46
Слика 5: Шематски приказ реактора типа ротационе пећи (66).....	47
Слика 6: Шематски приказ Аугер реактора (66)	48
Слика 7: Шематски приказ реактора са мјешалицом (67)	49
Слика 8: Шематски приказ микроталасног реактора (64)	50
Слика 9: Графички приказ за FFD за три параметра (A, B, C) на три нивоа (132)	62
Слика 10: Графички приказ за BVD за три параметра (A,B,C) на три нивоа (132)	62
Слика 11: Графички приказ за CCD за три параметра (A, B, C) на три нивоа (132) ..	63
Слика 12: Шематски приказ Делертовог дизајна (135)	64
Слика 14: Блок шема коришћеног рекатора са фиксним слојем	70
Слика 15: Калибрациона крива	74
Слика 16: Графички приказ дизајна експеримента *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)	84
Слика 17: FDS графикон *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)	85
Слика 18: 3D приказ стандардне грешке дизајна *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)	86
Слика 19: Масени удео бензинске фракције (<150 °C) при температури од 450 °C	90
Слика 20: Масени удео бензинске фракције (<150 °C) на температури од 460 °C	90
Слика 21: Масени удео бензинске фракције (<150 °C) при температури од 470 °C ..	91
Слика 22: Масени удео бензинске фракције (<150 °C) на температури од 490 °C	92
Слика 23: Масени удео керозинске фракције (150 <T< 250 °C) при температури од 450 °C	93
Слика 24: Масени удео керозинске фракције (150 <T< 250 °C) при температури од 460 °C	93
Слика 25: Масени удео керозинске фракције (150 <T< 250 °C) при температури од 470 °C	94
Слика 26: Масени удео керозинске фракције (150 <T<250 °C) при температури од 490 °C	95
Слика 27: Масени удео дизелске фракције (250 < T < 360 °C) при температури од 450 °C	96
Слика 28: Масени удео дизелске фракције (250 <T< 360 °C) на температури од 460 °C	96
Слика 29: Масени удео дизелске фракције (250 <T< 360 °C) при температури од 470 °C	97
Слика 30: Масени удео дизелске фракције (250 <T< 360 °C) при температури од 490 °C	98
Слика 31: Масени удео фракције тешког уља (T >360 °C) при температури од 450 °C	99
Слика 32: Масени удео фракције тешког уља (T >360 °C) при температури од 460 °C	99
Слика 33: Масени удео фракције тешког уља (T >360 °C) при температури од 470 °C	100
Слика 34: Масени удео фракције тешког уља (T >360 °C) при температури од 490 °C	101

Слика 35: FTIR спектар узорка 2	102
Слика 36: FTIR спектар узорка 2, површине пикова	102
Слика 37: FTIR спектар узорка 6	104
Слика 38: FTIR спектар узорка 6, површине пикова	104
Слика 39: FTIR спектар узорка 14	106
Слика 40: FTIR спектар узорка 14, површине пикова	106
Слика 41: Дијаграми и контуре модела површине одзива које приказују утицај фактора А и В на принос керозинске фракције *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)	125
Слика 42: Дијаграми и контуре модела површине одзива које приказују утицај фактора А и В на принос дизелске фракције *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA) ...	126
Слика 43: Дијаграми и контуре модела површине одзива које приказују утицај фактора А и В на принос бензинске фракције *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA).	127
Слика 44: Дијаграми и контуре модела површине одзива које приказују утицај фактора А и В на принос фракције лож уља *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)....	128
Слика 45: Дијаграми и контуре модела површине одзива које приказују утицај фактора А и В на укупан принос уља*(Design Expert 11, Stat-Ease, USA).....	129
Слика 46: Дијаграми и контуре модела површине одзива које приказују утицај фактора А и В на укупан принос гасовитих производа *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA).....	130
Слика 47: Паритет за керозинску фракцију *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)	131
Слика 48: Паритет за бензинску фракцију *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)	132
Слика 49: Паритет за дизелску фракцију *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)	133
Слика 50: Паритет за фракцију лож уља *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)	134
Слика 51: Паритет за пиролизничко уље *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)	135
Слика 52: Паритет за фракцију гаса *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA).....	136
Слика 53: Дестилациона крива за узорак 1	160
Слика 54: Дестилациона крива за узорак 2	160
Слика 55: Дестилациона крива за узорак 3	161
Слика 56: Дестилациона крива за узорак 4	161
Слика 57: Дестилациона крива за узорак 5	162
Слика 58: Дестилациона крива за узорак 6	162
Слика 59: Дестилациона крива за узорак 7	163
Слика 60: Дестилациона крива за узорак 8	163
Слика 61: Дестилациона крива за узорак 9	164
Слика 62: Дестилациона крива за узорак 10	164
Слика 63: Дестилациона крива за узорак 11	165
Слика 64: Дестилациона крива за узорак 12	165
Слика 65: Дестилациона крива за узорак 13	166
Слика 66: Дестилациона крива за узорак 14	166
Слика 67: Дестилациона крива за узорак 15	167
Слика 68: Дестилациона крива за узорак 16	167
Слика 69: Дестилациона крива за узорак 17	168
Слика 70: Дестилациона крива за узорак 18	168
Слика 71: Дестилациона крива за узорак 19	169

СПИСАК ТАБЕЛА

Табела 1: Поређење термичке и каталитичке пиролизе	44
Табела 2: Преглед, предности и недостаци описаних типова реактора за пиролизу отпадне пластике	50
Табела 3: Физичке карактеристике пиролитичког уља добијеног из различитих врста пластике у поређењу са конвенционалним бензином и дизелом	58
Табела 4: Параметри симулиране дестилације	73
Табела 5: Калибрација система	74
Табела 6: Поређење експериментално добијених дестилационих тачака референтног гасног уља са дозвољеним одступањима	75
Табела 7: Теоријске вриједности фреквенција пиролизата	78
Табела 8: Вриједности индекса ароматичности	79
Табела 9: Вриједности индекса незасићености	80
Табела 10: Закон кодирања фактора А (масени удио PE/PP), В (масени удио PS) и С (температура)	81
Табела 11: Одзиви или зависно промјенљиве.....	82
Табела 12: Дизајн експеримента (I-оптимални дизајн).....	83
Табела 13: Анализирани чланови модела и њихова значајност.....	87
Табела 14: Ограничења система.....	87
Табела 15: Квантитативни резултати експеримента	88
Табела 16: Масени удио бензинске фракције (<150 °C) при температури од 450 °C. 89	
Табела 17: Масени удио бензинске фракције (<150 °C) на температури од 460 °C ... 90	
Табела 18: Масени удио бензинске фракције (<150 °C) при температури од 470 °C. 91	
Табела 19: Масени удио бензинске фракције (<150 °C) на температури од 490 °C ... 91	
Табела 20: Масени удио керозинске фракције (150 <T< 250 °C) при температури од 450 °C.....	92
Табела 21: Масени удио керозинске фракције (150 <T< 250 °C) при температури од 460 °C.....	93
Табела 22: Масени удио керозинске фракције (150 <T< 250 °C) при температури од 470 °C.....	94
Табела 23: Масени удио керозинске фракције (150 <T<250 °C) при температури од 490 °C.....	94
Табела 24: Масени удио дизелске фракције (250 <T< 360 °C) при температури од 450 °C.....	95
Табела 25: Масени удио дизелске фракције (250 < T < 360 °C) на температури од 460 °C.....	96
Табела 26: Масени удио дизелске фракције (250 <T< 360 °C) при температури од 470 °C.....	97
Табела 27: Масени удио дизелске фракције (250 <T< 360 °C) при температури од 490 °C.....	97
Табела 28: Масени удио фракције тешког уља (T >360 °C) при температури од 450 °C	98
Табела 29: Масени удио фракције тешког уља (T >360 °C) при температури од 460 °C	99
Табела 30: Масени удио фракције тешког уља (T >360 °C) при температури од 470 °C	100
Табела 31: Масени удио фракције тешког уља (T >360 °C) при температури од 490 °C	100
Табела 32: Вриједности прилагођености модела	108

Табела 33: ANOVA анализа варијансе за принос керозина	109
Табела 34: Вриједности прилагођености модела	111
Табела 35: ANOVA анализа варијансе за принос бензина	112
Табела 36: Вриједности прилагођености модела	114
Табела 37: ANOVA анализа варијансе за принос дизела	115
Табела 38: Вриједности прилагођености модела	117
Табела 39: Вриједности прилагођености модела	117
Табела 40: Вриједности прилагођености модела	119
Табела 41: ANOVA анализа варијансе за пиролитичко уље	120
Табела 42: Вриједности прилагођености модела	122
Табела 43: ANOVA анализа варијансе за гас.....	122

1. УВОД

1.1. Уводне напомене о теми и актуелност теме

Комерцијална употреба пластике је почела 1950-их година, а 2016. године достигла је глобалну годишњу производњу од 330 тона (1), док је 2020. године према доступним статистичким подацима, 49,1 метричка тона пластике била потрошена у Европској унији (EU27+3) (2). С обзиром на садашњи тренд раста, претпоставља се да ће се производња пластике удвостручити у наредних 20 година. Производња пластике је енергетски интензиван процес који троши око 4% годишње екстрахованих фосилних горива. Значајне друштвене предности пластике су разлог за њену популарност као материјала (1).

Због велике производње и потрошње пластике, све је веће интересовање на који начин збринути отпадну пластику. Један од начина обраде и третмана отпадне пластике је пиролиза пластике, процес којим се добијају значајни производи, тј. пиролитичко уље, чврсти остатак и гасови, а који се даље могу користити за производњу квалитетних уља и хемикалија. На овај начин долази до повећања вриједности производа у односу на почетну отпадну сировину, као и до третмана отпада који је еколошки прихватљива алтернатива у поређењу са сагоријевањем или депоновањем отпада. Ефикасност процеса пиролизе зависи од низа фактора, као што су температура, брзина загријавања, састав почетних сировина, врста реактора, присуства катализатора и сл. О свим овим факторима више детаља се може пронаћи у потпоглављу 3.4.

Пиролиза представља регенерацију енергије из отпадне пластике и на тај начин пружа алтернативу необновљивим горивима и смањује угљенични отисак повезан са производњом енергије. Претварањем отпадне пластике у уље, гас и чврсте остатке богате угљеником, пиролиза смањује количину отпадне пластике која завршава на депонијама помажући очувању земљишта и спречавању загађења земљишта. Као што је наведено, процесом пиролизе настају сировине које се могу поново користити у индустријским постројењима, смањујући ослањање на фосилне ресурсе, а повећавајући ефикасност ресурса. Исто тако, процес пиролизе спречава штетне емисије од сагоријевања пластике, које ослобађа токсичне гасове и гасове стаклене баште, јер се пиролиза одвија у одсуству кисеоника што значајно смањује штетне

загађиваче ваздуха. Исто тако, пиролиза спречава фрагментацију пластике у микропластику, јер се пластика разлаже у потпуности.

1.2. Образложење предмета и проблема истраживања

Предмет овог истраживања је процес пиролизе отпадне пластике у присуству полистирена (PS) са циљем унапређења поступка термичке разградње пластике и максимизације приноса корисних производа. Пиролиза као метода термичке обраде дешава се у одсуству кисеоника и представља перспективну алтернативу конвенционалној рециклажи, поготово када је ријеч о обради хетерогене отпадне пластике, који садржи различите врсте пластичних полимера. Ово истраживање се посебно концентрише на пиролизу отпадне пластике у присуству различитих удјела полистирена како би се идентификовали оптимални услови за максималну конверзију и добијање што квалитетнијих продуката, тј. производа – пиролитичког уља. Упоредо анализирају се и кључни параметри процеса, прије свега температура процеса и масени удио PS у почетној смјеси. Циљ је да се утврди како ови фактори утичу на хемијски састав, тј. квалитет добијеног пиролитичког уља.

Дакле, циљ овог истраживања је наћи оптималне услове пиролизе отпадне пластике додавањем различитих удјела PS у почетну смјесу отпадне пластике и одговарајућим избором процесне температуре. Према објављеним радовима додаток PS смјеси отпадне пластике или његов додаток појединачним врстама пластике, доводи до сличних резултата као додавање комерцијално доступних катализатора, као што су: црвени муљ, различите врсте зеолита, катализатора за флуид каталитичко крековање (FCC), силицијум-алуминијум катализатори и природне глине (3,4). Ипак, из објављених резултата се не може видјети егзактан математички опис утицаја додатка PS смјеси пластике и какав је тај утицај при различитим температурама пиролизе, јер се већина истраживања базира на претходно утврђеним карактеристичним удјелима PS у смјеси и на претходно одабраној температури процеса. У том смислу, дефинисани циљ овог истраживања ће се провести примјеном методологије одзивних површина, која ће омогућити развој математичког модела утицаја додатка PS и варијације температуре, на принос пиролитичког уља и његовог квалитета, у смислу садржаја воштаних продуката. Развијени математички модел ће послужити у сврху оптимизације процеса, односно оптималног избора садржаја PS у почетној смјеси отпадне пластике и одговарајуће температуре процеса пиролизе.

1.3. Обим истраживања

Ово истраживање обухвата експериментално испитивање процеса пиролизе отпадне пластике која се састоји из полиетилена високе густине (HDPE), полиетилена ниске густине (LDPE) и полипропилена (PP), уз додатак PS у различитим масеним удјелима. Процес се проводио у шаржном реактору са фиксним слојем, у контролисаним лабораторијским условима и у интерној атмосфери која се добија коришћењем азота.

Истраживање је усмјерено на оптимизацију процеса пиролизе, при чему се као кључни фактори разматрају температура пиролизе и масени удио полистирена. Циљ је да се испита како ови параметри утичу на принос пиролитичких продуката и квалитет пиролитичког уља.

За оптимизацију процеса користи се методологија одзивних површина која омогућава анализу зависности више параметара и одређивање оптималних услова за постизање максималне конверзије и квалитета производа. Такође, у оквиру рада се ради и кванитативна анализа пиролитичких фракција, док се течна фракција детаљно анализира помоћу методе гасне хроматографије – масене спектрометрије (GC-MS) и инфрацрвене спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR) у циљу идентификације присутних једињења, чиме се додатно процјењује потенцијал употребе добијеног уља као горива.

Обим истраживања је ограничен на лабораторијску скалу, без присуства катализатора и економске евалуације.

1.4. Основни задаци и циљеви истраживања

Пиролиза је једна од обећавајућих техника третирања и рјешавања проблема отпадне пластике, јер за разлику од других врста третмана отпада омогућава да се процес врши са смјесом, а не искључиво, како је то код других техника случај, са појединачним врстама пластике. Додатна предност је у томе што ови процеси могу да користе и релативно запрљану сировину, тј. присуство типичних нечистоћа обично не утиче на овај термохемијски процес. Генерално, ради се о научном пољу које је још увијек у интензивној фази истраживања, те постоје бројни аспекти овог процеса који се усавршавају, а чему свједоче и бројни објављени радови.

Ово истраживање поред почетног циља, да потврди могућност добијања вриједног производа, пиролитичког уља, путем пиролизе смјесе отпадне пластике у реактору са фиксним слојем, треба да омогући додатно расвјетљавање више аспеката овог процеса који су значајни за његову даљу примјену и комерцијалну реализацију. У овом истраживању ће се путем развоја математичког модела квантификовати утицај додатка PS при различитим температурама на принос и квалитет пиролитичког уља. Развијени математички модел би послужио за оптимизацију удјела PS у смјеси отпадне пластике. Ово је од изузетне важности за даљи развој ових процеса у практичном смислу, јер се типично побољшање квалитета пиролитичког уља постиже употребом катализатора, који су реалтивно скупи, потребно их је мијењати, јер имају ограничен вијек трајања, а што све заједно поскупљује и усложњава комерцијализацију процеса пиролизе отпадне пластике. Посебан допринос предложених истраживања лежи и у чињеници да ће се процес пиролизе проводити у лабораторијском реактору који омогућава релативно једноставано увећање (*scale-up*) на размјере комерцијалног реактора. На основу свега претходно изложеног, може се рећи да ће предложена истраживања и одговарајући резултати имати низ доприноса у научном пољу хемијског инжењерства и ужој научној области процесног инжењерства. Ово се посебно односи на специфичну област истраживања термохемијских процеса и математичког моделовања примјеном методологије одзивних површина.

1.5. Полазне хипотезе истраживања

Истраживање се темељи на општој хипотези да додавање полистирена смјеси отпадне пластике побољшава квалитет добијеног пиролитичког уља. Кроз литературу се може видјети позитиван утицај присуства полистирена при пиролизи отпадне пластике. Ови утицаји се посебно односе на количину добијеног пиролитичког уља као и на квалитет истог. Стога би овај докторски рад требало да одговори на сљедеће почетне хипотезе:

1. Пиролизом отпадне пластике у реактору са фиксним слојем може се добити вриједан производ – пиролитичко уље.
2. Додавање полистирена побољшава резултате пиролизе смјесе отпадне пластике у смислу повећања приноса пиролитичког уља и повећања квалитета продукта.

3. Примјеном методологије одзивних површина (Response Surface Methodology - RSM) могуће је развити математички модел који ће да симулира заједнички утицај додатка PS и температуре пиролизе на принос и расподелу продуката пиролизе смјесе отпадне пластике у реактору са фиксним слојем.
4. Развијени математички модел може да послужи за оптимизацију избора удјела PS у смјеси отпадне пластике и температуре пиролизе у реактору са фиксним слојем.

1.6. Научне методе истраживања и план рада

Први корак методологије рада подразумијева анализу досадашњих истраживања у овој области и сакупљање података о предмету истраживања. Кроз анализу прикупљених података бирају се релевантна истраживања која служе као почетна тачка за даљи рад.

Теоријски дио рада се бави прегледом и истраживањем већ објављених радова из ове области као и описом основних појмова који су у вези са темом истраживања. Затим, описује се експериментални дио рада и приказују се резултати добијени примјеном изабране методологије, односно методологије одзивних површина. Такође, приказују се и дискутују резултати квалитативне и квантитативне анализе.

Задњи корак истраживања је синтеза свих закључака до којих се дошло при свакој од фаза истраживања, а како би се остварио циљ истраживања.

Кроз процес истраживања кориштене су сљедеће научне методе:

- Аналитички метод при прикупљању података и систематизације доступне и већ објављене литературе;
- Формирање релевантне базе података која обухвата различите научне и стручне радове, монографије, књиге, директиве Европске комисије, и слично;
- Поставка експеримента и провођење експеримента према изабраном дизајну експеримента;
- Квалитативна и квантитативна анализа пиролитичког уља;
- Развој математичког модела и статистичко тестирање модела;
- Анализа добијених резултата, табеларни и илустративни приказ резултата;
- Синтеза добијених резултата и правци и препоруке за даља истраживања.

У вези и у складу са постављеним циљем истраживања ова докторска дисертација обухвата следеће фазе:

Фаза 1. Прелиминарни или скрининг експеримент (*Screening design*). У овој фази биће проведено шест експеримента који ће обухватити комбинације минималних, максималних и средишњих вриједности независних промјенљивих (удјела PS и температуре). Измјерени одзиви, тј. вриједности зависних варијабли (принос пиролитичког уља и садржај воштаних продуката) ће омогућити сагледавање у којем ће се простору кретати вриједности независних промјенљивих, да ли ће простор одзива имати карактеристике равни или закривљене површине и који је однос шума у мјерењима и варијација у одзиву. Све то ће омогућити да се донесе оптималан избор дизајна експеримената за провођење одговарајућег типа RSM.

Фаза 2. Дизајн експеримента и избор одговарајуће типа RSM, као што је CCD (*Central Composition Design*), BBD (*Box-Behnken design*), DOD (*D-optimal design*), IOD (*I-optimal design*) и др. Ова фаза ће омогућити одређивање потребних експерименталних тачака у простору независних варијабли, тј. комбинацију независних промјенљивих (удјела PS и температуре пиролизе), а која ће уз оптималан број експеримената омогућити добијање статистички значајног математичког модела. Примјена методологије одзивних површина захтијева оптималан баланс између броја експерименталних тачака и степена слободе модела. Увођење додатних варијабли (попут времена задржавања, брзине загријавања, величине честица) у RSM матрицу експоненцијално би повећало број експеримената, чиме би се угрозила статистичка значајност модела и повећао шум у детекцији приноса и квалитета пиролитичког уља.

Фаза 3. Провођење експеримената пиролизе према изабраном дизајну експеримената и квалитативна и квантитативна анализа пиролитичког уља. Постављање материјалних биланси и одређивање приноса гасовитих продуката пиролизе.

Фаза 4. Развој математичког модела примјеном методологије одзивних површина. Статистичко тестирање модела. Примјеном развијеног модела извршиће се оптимизација процеса пиролизе, односно зависних промјенљивих према жељеном одзиву. Том приликом ће се дефинисати жељене вриједности одзива и степен приоритета у постизању жељених вриједности, односно биће усвојени критеријуми оптимизације.

Фаза 5. На основу добијених резултата у претходним фазама уз сагледавање статистичких тестова биће дискутован развијени модел, у цјелини и његови поједини дијелови, односно коефицијенти уз независне варијабле. Добијени резултати ће се поредити са резултатима из других научних истраживања и са постојећим сазнањима који су у вези са утицајем температуре и додатка PS на кинетику, механизам, приносе и уопште процесе пиролизе отпадне пластике.

Фаза 6. Доношење закључака и њихово повезивање са постављеним хипотезама. Израда прелиминарне и завршне верзије докторке дисертације.

1.7. Научни допринос и очекивани резултати истраживања

Предметно научно истраживање се базира на утврђивању приноса и расподеле продуката пиролизе смјесе отпадне пластике уз помоћ методологије одзивних површина. Циљ је да се потврди актуелност истраживања у овој области, односно да се одговори на претходно задате почетне хипотезе. Кроз експериментално тестирање температуре процеса као и удјела полистирена у отпадној пластици, истраживање пружа нове увиде у динамику хемијских реакција који се одвијају током процеса пиролизе. Очекује се да ће резултати овог истраживања на математички начин описати и допринијети бољем разумијевању утицаја полистирена на квантитет и квалитет добијених производа.

Током овог истраживања кључни аспект ће бити испитивање утицаја температуре и удјела полистирена у почетној смјеси пластике на квалитет процеса пиролизе. Очекује се да ће промјене у овим параметрима имати утицај на карактеристике добијених производа. Стога је циљ утврђивање оптималне температуре која ће омогућити максималну оптималну продуктивност, у смислу квалитета и квантитета течног производа. Такође, истраживање ће обухватити интеракцију између температуре и удјела полистирена, с циљем проналажења оптималних услова за принос течног производа овог процеса.

1.8. Преглед садржаја рада

Докторска дисертација је структурисана у повезане тематске цјелине које систематски обрађују предмет истраживања. Истраживање се састоји из два дијела, теоријског и експерименталног.

У првом поглављу описан је предмет истраживања са постављеним задацима, циљевима и обимом истраживања. Такође, наведене су и хипотезе истраживања, методе са планом рада и детаљан опис фаза истраживања. Уз уводне напомене о самој актуелности теме, представљени су научни допринос и очекивани резултати овог рада.

Друго поглавље обухвата теоријски оквир, у којем су анализирани релевантни појмови значајни за разумијевање теме. Представљени су и кључни правни акти (регулатива) у вези са стратегијама управљања пластичним отпадом.

У трећем поглављу дате су основне карактеристике процеса пиролизе пластике, механизми реакције пиролизе и подјела пиролизе према врсти процеса. Представљени су и најчешће коришћени реактори, фактори који утичу на процес, предности и недостаци процеса. Значајно мјесто заузимају и термогравиметријске студије процеса пиролизе пластике, јер управо оне дају ширу слику процеса, тј. описују кинетику процеса. На самом крају трећег поглавља представљени су референтни примјери пиролизе отпадне пластике, као и примјена продуката пиролизе.

У четвртном поглављу представљена је методологија одзивних површина (развој и типови ове методологије). Такође, представљена је и статистичка обрада резултата која је коришћена у овом раду. На крају поглавља приказани су и радови који се баве примјеном ове методологије у процесима пиролизе пластике.

Методолошки процес истраживања процеса пиролизе отпадне пластике приказан је у петом поглављу. Приказан је методолошки процес експерименталног истраживања, укључујући опис материјала, припреме узорака, коришћених квантитативних и квалитативних анализа продуката. Потом, представљена је RSM метода у дизајну експеримента и избор дизајна експеримента, а извршено је и статистичко вредновање одабраног дизајна.

У шестом поглављу су приказани и анализирани резултати експерименталног истраживања, док је у седмом поглављу приказана софтверска метода оптимизације процеса пиролизе отпадне пластике уз додавање полистирена. Поред тога, представљени су и резултати оптимизације.

У осмом поглављу дата је анализа резултата уз дискусију и поређење са постојећим литературним подацима.

Девето, завршно, поглавље рада доноси закључна размишљања, као и правце будућих истраживања.

2. ОТПАДНА ПЛАСТИКА КАО РЕСУРС

Ово поглавље обухвата теоријски оквир, у којем је представљена проблематика настанка, збрињавања, рециклаже и коришћења отпадне пластике као сировине, односно сагледани су релевантни појмови значајни за разумијевање саме теме и њеног избора. Представљен је и регулативни оквир у вези са стратегијама управљања пластичним отпадом.

2.1. Пластика и отпадна пластика

Пластика је свестран материјал; јефтин, широког спектра механичких својстава, јак и издржљив, отпоран на корозију, са добрим својствима топлотне и електричне изолације (5). Синтетички полимери настају процесима полимеризације и поликондезације путем којих долази до спајања великог броја органских подјединица (мономера) преко јаких ковалентних веза (6).

Комерцијална употреба пластике је почела 1950-их година (3). Од 1950. до 2018. године, 6,3 милијарде тона пластике је произведено глобално, од којих је 9% рециклирано, а 12% је било подвргнуто сагоријевању. Због повећања људске популације и сталне потражње за пластиком и пластичним производима долази и до континуираног повећања производње пластике, стварања отпадне пластике и загађења животне средине (7).

Највећи тржишни удио припада термопластичним полимерима, који укључују полиетилентерефталат (PET), полиетилен високе или ниске и линеарне ниске густине (HDPE, LDPE, LLDPE) и поливинил хлорид (PVC), полипропилен (PP) и полистирен (PS). Огромна већина пластике која се данас производи, укључујући горе поменуте полимере, направљена је од необновљивих петрохемикалија, названих тако јер потичу од фосилне нафте, природног гаса и угља. Иако су ови материјали јефтине, свака је високо конструисан материјал са прецизним физичким својствима. Могу се обликовати у готово било који жељени облик ротацијом, убризгавањем, екструзијом, компресијом, дувањем или термоформирањем. Њихова својства материјала се прилагођавају током и/или након синтезе да би се постигла жељена чврстоћа, пропусност, порозност, непрозирност или боја. Полиолефини су посебно издржљиви због своје хемијске и биолошке инертности, које су резултат њихове високе

молекуларне тежине и хидрофобности, као и одсуства функционалних група које су подложне нападима микробних ензима, свјетлости, воде и сл. Непокорност и непропусност ове пластике чине их идеалним за примјене као што су паковање хране, стерилна медицинска употреба и конструкција, али их такође чине посебно дуговјечним када се одбаце. Разни антиоксиданти и стабилизатори који се употребљавају за продужавање радног вијека пластике још више успоравају еколошку деградацију отпадне пластике (6).

Појам отпада је дефинисан Директивом 2008/98/ЕС као „свака материја или предмет коју власник одбацује или намјерава или је дужан да је одбаци“. Отпад представља огроман губитак ресурса у облику материјала и енергије. Поред тога, непримјерено управљање и одлагање отпада може имати озбиљне утицаје на животну средину. Депоновање отпада заузима копнени простор и узрокује загађења земљишта, воде и ваздуха, док се сагоријевањем отпада емитују разни загађивачи у ваздух. Стога, политике управљања отпадом у Европској унији, имају за циљ смањивање утицаја отпада на животну средину и здравље, као и побољшавање ефикасности ресурса. Дугорочан циљ ових политика је смањивање количина насталог отпада, а када је настанак отпада неизбежан, потребно га је промовисати као ресурс и постићи ниво рециклаже и сигурног одлагања. У Европској унији грађевинарство је имало највише удјела у стварању отпада 2020. године, са 37,5%, слиједи вађење руде и камена са 23,4%, затим слиједе канализација и водоснабдијевање са 10,8%, производња са 10,6% и домаћинства са 9,4%. Преосталих 8,2% отпада на друге економске активности, претежно услуге (4,4%) и енергију (2,3%). У 2020. години, укупна количина генерисаног отпада у Европској унији је износила 2 135 милиона тона, односно 4 815 килограма по становнику, укључујући све економске активности и домаћинства (8).

У Европској унији, најчешће коришћен начин збрињавања отпадне пластике је енергетска обнова односно регенерација, која представља превођење отпадне пластике у употребљиву топлотну енергију, електричну енергију или гориво путем различитих процеса. Половина пластике која се прикупи за рециклажу извози се на третман у друге земље, изван Европске уније. Неки од разлога за извоз су недостатак капацитета, технологије или финансијских ресурса за третирање отпада на локалном нивоу. Извоз свих врста отпада из Европске уније у земље које нису чланице Европске уније је достигао 33 милиона тона у 2021. години. Већину отпада чине отпади од црних и обојених метала, папирни отпад, отпадна пластика, текстилни отпад и

стаклени отпад (9). У 2022. години, 39% отпада из Европске уније је извезено у Турску (12,4 милиона тона), затим у Индију (3,5 милиона тона), Уједињено краљевство (2 милиона тона), Швајцарску (1,6 милиона тона) и Норвешку (1,6 милиона тона) (10).

Као што је већ речено, термопластика чини већину укупне отпадне пластике (78%), док остатак чини термореактивна пластика. Термопластика се лако може подвргнути рециклажи и састоји се углавном од полиолефина. Док са друге стране, термореактивна пластика углавном укључује пластику која се тешко може рециклирати, као што су уреа формалдехид, меламин формалдехид и полиуретани (11).

Термопластика омекшава загријавањем, и може се обликовати под притиском, међутим хлађењем учвршћују се и задржава облик калупа у којем се налази. Најчешће коришћени термопласти и њихове најзначајније карактеристике су: полиетилентерефталат (PET) – чврст, бистар, отпоран на топлоту и хемикалије, баријера за кисеоник и угљен-диоксид. Користи се у амбалажи, боцама безалкохолних пића и минералне воде, влакнима за одјећу, филмовима, контејнерима за храну, транспортној, грађевинској индустрији и индустрији апарата (пошто је отпоран на ватру), итд.; полиетилен високе густине (HDPE) – добра процесна способност, одличан баланс крутости и чврстоће, одлична хемијска отпорност, кристално стање. Користи се за разне врсте контејнера, флаша за воду, цијеви, брызганих производа, кеса за ношење и сл.; полиетилен ниске густине (LDPE) – лака способност обраде, ниска густина, полукристална природа, низак опсег топлјења, ниска тачка омекшавања, добра хемијска отпорност, одлична диелектрична својства, ниска баријера за влагу, слаба отпорност на абразију и растезање. Користи се за израду торби за ношење, торби за тешке услове рада, малих боца за цијеђење, у паковању млијека, изолацији жица и каблова, итд.; поливинил хлорид (PVC) – користи се у различите намјене, прилагодљив различитим окружењима и временским условима, издржљив, отпоран на ватру. Користи се у грађевинској индустрији, медицини, пољопривреди и транспорту. Такође се користи за израду жица и каблова, намјештаја, обуће, кућних апарата, филмова и листова, флаша, итд.; полипропилен (PP) – мала густина, одлична хемијска отпорност, отпорност на спољашње утицаје, висока тачка топлјења, добра процесна способност, диелектрична својства, ниска цијена, отпорност на пуцање. Користи се за прављење боца, медицинских контејнера, цијеви, чаршава, сламки, филмова, намјештаја, кућних потрепштина, пртљага, играчака, фенова за косу,

вентилатора, итд.; полистирен (PS) – стаклена површина прозирна до непрозирна, крута и тврда. Користи се за израду електричне и комуникационе опреме, нпр. утикачи, утичнице, плоче прекидача, штампане плоче, одстојници и кућишта. Такође се користи за прављење контејнера, играчака, зидних плочица, корпи, прибора за јело, посуђа, шољица, чаша, посуда за млијеко, итд. Постоји много других врста пластике осим ових шест врста, које се често користе у инжењерском сектору. Примјери укључују поликарбонат (PC), најлон и акрилонитрил бутадиен стирен (ABS).

Термореактивну пластику карактерише дуг вијек трајања, користи се као материјал за авионе, вјетротурбине, и у конструкцијама као изолациони материјал. Уопштено, термореактивни полимери очвршћавају топлотом или зрачењем, као што су ултраљубичасти зраци или обрадом електронским снопом или употребом катализатора. Ови процеси изазивају неповратне хемијске реакције тако да полимерни ланци излазе из њих умрежени, а то је зато што се не топе када су изложени високим температурама и нуде врхунску механичку чврстоћу. Штавише, не деформишу се и не губе облик када су изложени ниским температурама. Због овога се могу користити у срединама у којима су промјенљиве температуре. Термореактивна пластика укључује епоксиде, полиуретане, силиконе, феноле и полиестре. Епоксидне смоле се широко користе као инжењерски композити, љепкови, премази и електрична изолација. Производња епоксидних композита се процјењује на најмање четири милиона тона у 2030. години. Полиуретани су полимери са стабилним физичко-хемијским својствима због свог хемијског састава, а укључују уретанске групе у ланцима, формиране реакцијом изоцијаната са алкохолом. Углавном се користе у изолационим пјенама, премазима отпорним на хемикалије, заптивачима, намјештају и амбалажи. Производња полиуретанске пјене се процјењује да ће износити 17 милиона тона 2030. године. Силикони имају високу флексибилност и отпорност на топлоту, хемикалије, сунчеву свјетлост и старење; типичне примјене укључују заптивке, топлотну изолацију и површине меке на додир, али се такође користе као мазива и средства против пјењења. Предвиђа се да ће потражња за силицијумом достићи приближно 11 милиона тона 2030. године (12).

2.2. Управљање отпадом пластиком

За управљање отпадом пластиком потребно је размотрити два аспекта. Ако се отпадна пластика не третира на вријеме и на адекватан начин, биће потребно много времена да се природно разгради. Ово доводи и до великих губитака ресурса и енергије. Такође, ако се користе неодговарајуће методе рециклаже, долази до повећања трошкова третмана отпада или до озбиљних проблема загађивања животне средине. Управљања отпадом пластиком обично укључује следеће методе: механичко уситњавање и екструдирање, односно конвенционалну рециклажу, сагоријевање, депоновање, пиролизу и биоремедијацију (13,14).

Механичко уситњавање или рециклажа је најчешће коришћена метода третмана отпадне пластике. Ова метода подразумијева сакупљање, сортирање, прање, мљење и мијешање пластике. Тачан редослијед корака у овој методи зависи од поријекла и композиције отпадне пластике. Тако на примјер, пластика индустријског поријекла је најчешће чиста, нема органских остатака и нечистоћа и познатог је састава. Насупрот томе, отпад након потрошње (енгл. *post consumer waste*) представља мијешани полимерни отпад са много органских и неорганских нечистоћа које представљају изазов за рециклажу. Четири полимера, HDPE, LDPE, PP и PET су доминантна у смјеси отпадне пластике која настаје савременом потрошњом материјала. Обе врсте пластике (индустријски отпад и отпад након потрошње) наилазе на проблеме при механичкој рециклажи. Главни проблем је чињеница да се под одређеним условима топлоте, оксидације, зрачења, хидролизе, полимери оба типа неконтролисано разграђују. Додатни изазов могу бити различите тачке топљења и температуре обраде различитих полимера. Ови недостаци су довели до све већег интересовања за хемијске и биотехнолошке технологије рециклаже (15). Такође, током процеса рециклаже долази до испуштања одређених хемикалија у животну средину. Међу тим хемикалијама налазе се и различити испарљиви гасови који потичу и зависе од састава пластике, односно типа мономера који граде полимерни ланац органских испарења и пепела, а који генерално штете биљкама и утичу на дивље животиње када их ове удишу у зонама рециклаже. Овај процес исто тако захтијева топлоту за топљење пластике, а што посредно доводи до емисије сумпордиоксида, угљен-диоксида и других гасова који се емитују у животну средину (14).

Сагоријевање или инсинерација отпада подразумијева сагоријевање отпада у присуству кисеоника, што је у хемији познато као потпуно сагоријевање које ослобађа молекуле воде и угљен-диоксида у атмосферу. Иако овај процес смањује потребу за одлагањем отпадне пластике, и даље постоји забринутост да се опасни материјали могу испустити у атмосферу током овог процеса, рецимо због присуства халогенованих адитива и PVC-а у мијешаном пластичном отпаду, што доводи до опасности од испуштања диоксина, фурана и других полихлорованих једињења у животну средину. Стога је избор инсинератора веома битан. Трошкови третмана гасова су често већи од регенерисане енергије (14,16).

Већина комуналног отпада, укључујући и отпадну пластику завршава на депонијама. Пластика која заврши на депонији се разграђује хиљадама година, што узрокује да земљиште буде мање плодно и еколошки небезбједно. Недостатак кисеоника узрокује спору и непотпуну разградњу пластике на депонијама. Отпадна пластика присутна на депонијама производи токсична једињења у облику гасова и течности (бензен, етилбензен, толуен, триметил бензен, ксилен и бисфенол А) (17). Такође, у процједним водама депонија могу се пронаћи честице микропластике (18). Иако је одлагање отпада на депоније најчешће коришћен приступ у управљању отпадом у многим земљама, недостатак простора за депоније постаје велики проблем. Тако је 1999. године, 65% обновљиве отпадне пластике из домаћинстава послато на депоније у Западној Европи. Међутим овај тренд се мијења услед све веће забринутости за животну средину и јавно здравље (7).

Хемијска рециклажа подразумијева трансформацију полимера пластике у мање олигомере и мономере, који се даље трансформишу у хемикалије, горива или пластику. Процеси хемијске рециклаже се дијеле на термохемијске и каталитичке конверзије, као и њихову комбинацију. Добро познати процеси обухватају гасификацију, пиролизу и каталитичко крековање (15). Пиролиза је термохемијска техника третмана отпадне пластике (400-650 °C) која може пронаћи рјешење за различите врсте изазова загађења пластичним отпадом, а дајући вриједне енергетске производе као што су гас и уље. Пиролиза отпадне пластике има многе предности у поређењу са другим техникама третмана отпадне пластике због предности у погледу мањег загађења животне средине и смањења угљеничног отиска пластичних производа кроз смањење емисије угљен-монооксида и угљен-диоксида у поређењу са процесом сагоријевања или гасификације (11).

Током процеса пиролизе, молекули полимера дугог ланца се разлажу на компоненте кратког ланца довођењем топлотне енергије у одсуству кисеоника (инертна амосфера или вакуум). Као резултат пиролизе формира се смјеса гаса, течности и чврстог остатка. Тачан састав производа пиролизе зависи од почетне сировине као и од услова пиролизе. Течни производ пиролизе се назива пиролитичко (пиролизно) уље и може се додати у ток сирове нафте у постројењима за крековање или се користити након фракционисања као сировина у хемијској производњи пластике, сурфактаната, пластификатора и сл. (19,20).

Гасификација отпадне пластике проводи се на температурама вишим него пиролиза (до 1300 °C), уз контролисано додавање агенса за гасификацију (пара, кисеоник или ваздух) да би се добио синтезни гас (сингас), који је заправо смјеса угљенмоноксида и водоника. Велика предност овог процеса је што се добија дефинисани производ који се даље користи за производњу висококвалитетних горива и основних хемикалија Фишер-Тропшовим процесима. Такође, гасификација не производи штетне производе за животну средину (нпр. диоксане). Међутим, недостаци ове технологије су додатна енергија која је потребна за постизање више температуре и стварање катрана (21).

Посљедњих година, многе студије фокусирале су се на ензиме изоловане из бактерија које се користе за разградњу отпадне пластике. Микробне популације и заједнице могу постати кључне у разградњи пластике тако што би могле да користе сировине и градивне блокове (нпр. синтезни гас, мономере и олигомере који садрже угљеник) који настају термохемијском и хемијском рециклажом пластике. Тако се микробне заједнице могу користити за производњу *de novo* продуката ферментацијом. Међутим требало би спровести додатне студије како би се оптимизовали ефективни услови за деградацију пластике (22,23).

Међу осталим стратегијама коришћења или поновне употребе отпадне пластике која се већ дуго користи је изградња путева са тим пластичним отпадом. Сматра се да битумен помијешан са гумом или пластиком побољшава животни вијек путева и њихов квалитет. Такође, отпадна пластика може се користити у синтези нано материјала, али као и почетна сировина за пиролизу и добијање уља које се може даље користити као транспортно гориво (24).

2.3. Кључни документи о стратегијама и циљевима за управљање пластичним отпадом

Бегето и сарадници су дали преглед различитих директива и прописа Европске уније које се односе на производњу и коришћење пластичних полимера (25):

– Директива 2008/98/ЕС уводи минималне захтјеве за проширену одговорност произвођача (EPR). Овај приступ преноси трошкове и одговорност за еколошке последице производа на произвођаче, у складу са принципом ”загађивач плаћа”. Циљ је да се смањи утицај производа на животну средину током њиховог цијелог животног циклуса, подстицањем еко-дизајна и ефикасног сакупљања, рециклаже и поновне употребе производа.

– Такође у 2008. години покренута је и Иницијатива за сировине (RMI) која није правно обавезујућа, али се односи на експлоатацију сировина, укључујући оне које се користе у производњи пластике. Циљ је да се обезбиједи континуирани приступ сировинама у ЕУ на еколошки одржив начин, као и да се осигура конкурентно и одрживо снабдијевање сировинама из извора унутар ЕУ, као и да се ради на подстицању ефикасног коришћења и рециклаже.

– Оквирна директива ЕУ о отпаду (2008) измијењена Директивом (2018)/851 представља стратегију намијењену смањивању отпада, ограничавању одлагања отпада на депоније, промоцији управљања отпадом, иновативним технологијама за сакупљање и рециклажу отпада, одрживим понашањима на свим нивоима цивилног друштва. Такође, ова директива дефинише хијерархију у управљању отпадом. Најбоље праксе као што су спречавање настанка отпада и поновна употреба које се налазе на врху пирамиде, затим слиједе рециклажа и енергетски опоравак, док се одлагање на депонијама налази на дну пирамиде. Ова директива прописује услове под којима отпад престаје да се сматра отпадом, односно ако је супстанца уобичајено употребљива, постоји тржишна потражња, испуњава техничке и законске стандарде и њена употреба не штети животној средини и здрављу људи. Због тога је ова одредба кључна за циркуларну економију, јер омогућава производу да постане сировина за нове производе.

– Директива о индустријским емисијама донесена је 2010. године, а захтијева од чланица ЕУ да осигурају да индустријска постројења примјењују мјере за спречавање или смањење емисија у ваздух, воду и земљиште, као и да смање стварање

отпада. Ове мјере морају да се заснивају на најбољим доступним технологијама (BAT).

- Од великог значаја за индустрију полимера и пластике је уредба ЕУ из октобра 2011. године, која замјењује Директиву 2002/72/ЕС, а која се односи на пластичне материјале и предмете дозвољене за контакт са храном.

- План за ефикасно коришћење ресурса у ЕУ објављен је у септембру 2011. године и представљао је први корак ка осмишљавању кохерентног оквира који обухвата различите области политике и секторе и постао је кључна акција у стратегији Зеленог плана ЕУ којим се економија ЕУ треба учинити одрживом до 2050. године.

- Директива ЕУ 2019/904 о смањењу утицаја одређених пластичних производа на животну средину усвојена је 2019. године, а познатија је под именом Директива о једнократној употреби пластике. Осмишљена је да минимизира загађење мора пластиком, промовишући производњу предмета за вишеструку употребу.

- У марту 2020. године Европска комисија усвојила је Акциони план за циркуларну економију COM (2020) 98 са циљем спровођења 35 акција и ангажовања социјалне економије за њен развој, тј. између 2012. и 2018. године број радних мјеста повезаних са циркуларном економијом у ЕУ порастао је за 5% и достигао је четири милиона. Очекује се да ће циркуларност имати позитиван нето ефекат на стварње радних мјеста под условом да радници стекну вјештине потребне за зелену транзицију.

- Европска комисија је 2020. године усвојила и нова правила о извозу, увозу и транспорту отпадне пластике унутар ЕУ. Ова су правила забранила извоз отпадне пластике из ЕУ у земље које нису чланице OECD-а (Организације за економску сарадњу и развој), осим чисте отпадне пластике који се шаље на рециклажу. Такође, извоз отпадне пластике из ЕУ у земље OECD-а и увоз у ЕУ ће бити строже контролисан.

- Европски закон о клими 2021/1119 којим се успоставља оквир за постизање климатске неутралности. Овај правно обавезујући документ има следеће циљеве: а) смањење нето емисија гасова са ефектом стаклене баште за 50% до 2030. године у поређењу са вриједностима из 1990. године, б) климатска неутралност до 2050. године, в) јачање мјера за прилагођавање климатским промјенама, г) усаглашеност

свих политика ЕУ са циљевима климатске неутралности, д) разрада секторских планова за различите географске и индустријске области.

– Европска комисија је 2021. године одобрила Уредбу ЕУ 2021/783 како би се олакшала и промовисала кохерентност између различитих пројектних активности и иницијатива на регионалном, националном и међународном нивоу и подстицала примјена одрживих рјешења.

– Уредба Европског парламента о амбалажи и амбалажном отпаду COM (2022) 677 усвојена је 2022. године којом се планира ријешити неусаглашеност између држава чланица у вези са регулацијом амбалажног отпада. Овом уредбом се такође измјењују и укидају претходни прописи укучујући Директиву 94/62/ЕС, 2019/904, 2018/852. Кључни циљеви ове уредбе су спречавање настанка амбалажног отпада, подстицање поновне употребе, рециклаже и еколошког дизајна, усклађивање правила за означавање, одговорност произвођача, накнада и забрана.

На Самиту Уједињених нација 2015. године у Њујорку усвојена је Агенда 2030, која дефинише циљеве одрживог развоја, односно 17 циљева и 169 подциљева (26). Циљеви одрживог развоја (Слика 1) подијељени су у четири групе, односно, циљеви од 1 до 7 спадају под социјалне циљеве одрживог развоја и односе се на циљеве за домаћинства, укидање сиромаштва, исхрану, здравље, образовање, родну равноправност, чисту воду и санитарије, као и приступ одрживој енергији. Циљеви од 8 до 12 односе се на економске аспекте одрживог развоја (достојанствен рад, економски раст, иновација, инфраструктура, неједнакост у приходима, одрживи градови и одговорна потрошња и производња). Циљеви 13, 14 и 15 односе се на еколошки стуб одрживости и пружају циљеве за бригу о нашој планети у погледу на климу, водени и копнени свијет. Циљеви 16 и 17 односе се на циљеве доброг управљања, а посебно на мир, институције и глобална партнерства за остваривање одрживог развоја. Сваки циљ садржи листу задатака који су ступили на снагу 1. јануара 2016. године и водиће доношење одлука током периода од 15 година (25,27). Анализирајући Агенду и циљеве одрживог развоја може се видјети да су многи циљеви повезани са стратегијом смањења отпада и пружања бољих, сигурнијих и здравијих услова живота на копну и у мору. Тако се циљ 12 односи на одговорну и одрживу потрошњу и производњу, циљ 13 на климатске промјене, циљ 14 на очување и одрживо коришћење океана, мора и морских ресурса, циљ 15 на заштиту и

промоцију одрживог коришћења копнених екосистема, очувања биодиверзитета, заштиту деградације земљишта и шума.



Слика 1: Циљеви одрживог развоја (28)

Директива 2018/851 усвојена 2018. године захтијева од држава чланица да побољшају своје системе управљања отпадом у управљање одрживим материјалима, побољшају ефикасност коришћења ресурса и обезбиједе да се отпад вреднује као ресурс. Овом Директивом се мијења Директива 2008/98ЕС. Директива поставља следеће циљеве за припрему за поновну употребу и рециклажу комуналног отпада: 55% до 2025. године, 60% до 2030. године и 65% до 2035. године (29).

Европска комисија је 2015. године усвојила први акциони план за циркуларну економију, који је обухватао 54 акције и четири законска приједлога о отпаду који су се односили на циљеве за депоновање, поновну употребу и рециклажу. У марту 2019. године први акциони план за циркуларну економију је завршен, рад на неким од 54 акције је у потпуности био завршен до марта 2019. године, док се рад на неким наставио и након 2019. године (30).

У марту 2020. године усвојен је други акциони план за циркуларну економију, који за циљ има да одрживи производи постану норма у ЕУ, оснаживање потрошача

и јавних купаца, такође усвојене су и регулативе које се односе на отпадне батерије, аутомобиле, микропластику, електрични и електронски отпад и текстил (31).

Стратегија Европске уније за пластику има за циљ да трансформише начин на који се пластични производи дизајнирају, производе, користе и рециклирају у Европској унији. Европска унија је у јануару 2018. године усвојила европску стратегију за пластику, која је дио акционог плана ЕУ за циркуларну економију и надовезује се на постојеће мјере за смањење отпадне пластике. Ова стратегија је кључни елемент европске транзиције ка угљенично неутралној и циркуларној економији, а која ће допринијети остваривању циљева одрживог развоја за 2030. годину, циљева Париског споразума о клими и циљева индустријске политике ЕУ (32).

3. ПИРОЛИЗА ОТПАДНЕ ПЛАСТИКЕ

У овом поглављу су дате основне информације о процесу пиролизе пластике. Представљени су и механизми реакције пиролизе, те подјела пиролизе према врсти процеса. Надаље, описан је утицај различитих параметара пиролизе, дато је и поређење пиролитичких реактора, али и предности и недостаци овог процеса. На основу анализе доступних термогравиметријских студија, објашњена је кинетика процеса пиролизе. На самом крају овог поглавља приказани су референтни примјери пиролизе отпадне пластике, али и примјена продуката пиролизе.

3.1. Пиролиза пластике – основне карактеристике процеса

Пиролиза је термичка разградња органске материје без оксидирајућих средстава, односно разградња се одвија под дејством топлоте. Процес пиролизе је ендотерман, што значи да је за процес потребна енергија. Енергетски садржај и састав производа пиролизе зависе од састава почетне сировине, али разликује се чврсти остатак, течни производ и гасови (33).

Произведено пластично уље може бити течност или восак. Восак је жућкасте боје са високим вискозитетом на собној температури и претежно се састоји од алкана и алкена угљоводоника са високом тачком кључања (C_{20+}). Восак је типично међупроизвод и потребан је даљи процес, као што је флуидно каталитичко крековање, да би се претворио у течна горива. Течно пластично уље састоји се углавном од алифатичних једињења, као и моно- и полиароматичких једињења (34).

Поред тога што је обећавајући прекурсор за примјену у гориву, пиролиичко уље добијено из отпадне пластике може се користити као међупроизвод и претворити у етилен и пропилен кроз даље крековање на вишим температурама. Главне гасовите врсте које формирају „гасовити производ“ су метан, етилен, етан, пропилен, бутадиен и бутан. Гасовити производ може се користити као извор енергије за обезбјеђивање потребне енергије пиролизе, чинећи процес самоодрживим и независним од спољних извора енергије. Поред тога, вриједне олефинске компоненте присутне у гасном току могу се одвојити и рекуперирати за хемијску рециклажу. Чврсти остатак је преостали производ пиролизе, углавном направљен од кокса и пепела (34). Такође, најсличнији је угљенику који садржи остатке попут пијеска, стакла или метала, а може имати и значајан садржај пепела (33).

Пиролиза је техника термохемијске обраде отпадне пластике која представља рјешење за различите врсте изазова повезаних са загађењем отпадном пластиком, а производи корисне продукте попут гасова и уља. Пиролиза отпадне пластике је добила на значају због користи које има у погледу загађења животне средине и смањења угљеничног отиска пластичних производа кроз минимизирање емисије угљенмоноксида и угљендиоксида у поређењу са гасификацијом и сагоријевањем. Пиролиза се још назива и деструктивном дестилацијом ендотермним путем, што је супортно већини поступака сагоријевања који су егзотермне природе. Температура пиролизе варира од 400 до 650 °C или више. Генерално процес пиролизе може да се класификује у три категорије које укључују ниску, средњу и високу температуру (11).

Током пиролизе полимера, макромолекули се разлажу на мање молекуле. Предност пиролизе је производња високоенергетских материјала из нискоенергетског чврстог отпада. Конверзија зависи од коришћених радних услова, тј. брзине загријавања, максималне температуре, времена обраде на максималној температури, притиска, као и присуства катализатора. Експериментални услови, тип реактора, врсте сировине, величина честица и вријеме трајања реакције су параметри од којих зависи принос течних производа. Стога је за сваки појединачни систем потребно дефинисати радне параметре, као и истражити услове за адекватан принос (4).

На самом почетку процеса долази до ослобађања влаге, а отпад се суши током загријавања на температури од око 100-120 °C. Након овог почетног корака долази до низа сложених реакција, које резултују ослобађањем испарљивих једињења и разградњом сложенијих једињења која садрже угљеник на једноставнија једињења. Гасовити производи настају кидањем веза азота, водоника и кисеоника на температурама у распону од 200 до 800 °C. Примарне су оне реакције које резултују производњом гаса и катрана/уља, док су секундарне реакције оне које резултују конверзијом гаса и катрана/уља. Током гасификације, ове секундарне реакције се могу такође десити. Секундарне реакције даље претварају катран у гасове и угаљ, уз повећање концентрације CH_4 и CO_2 у гасовитом производу (33).

Гасовити производи који настају током пиролизе имају високу топлотну моћ и могу се користити у различитим уређајима погоњеним на типична гасовита горива, као и различитим моторима за производњу електричне енергије, без икаквих модификација (35). Истраживања процеса пиролизе се проводе на чистим узорцима

пластичних полимера, као и на отпадним узорцима пластичних маса или смјеса различитих пластичних маса. Када је ријеч о пиролизи отпадне пластике, може доћи до смањеног квалитета течног производа услед дистрибуције загађивача из полазне сировине (отпадне пластике) тако да је неопходан даљи третман за добијање висококвалитетних петрохемијских сировина (36). Једна од врста контаминације јесте и присуство поливинилхлорида (PVC) који утиче на настанак једињења хлора који даље утичу на корозију реактора и деактивацију катализатора (37).

3.1.1. Механизам пиролизе најчешће коришћених полимера

У овом потпоглављу дат је кратак преглед механизма пиролизе најчешће коришћених полимера.

– Полиетилен (PE)

Полиетилен је лагана и издржљива термопластика која се користи у филмовима, цијевима, амбалажи, пластичним врећицама и боцама па и у аутомобилским дијеловима. Полиетилен се добија полимеризацијом етилена (C_2H_4) у присуству катализатора. Линеарни алкилни ланци који чине полиетиленску основну мрежу немају поларне функционалне групе и инертни су на многе хемијске реакције, укључујући базе и киселине, под стандардним условима. Као што је већ наведено, присутне су различите врсте PE, као што су полиетилен ниске и високе густине, линеарни полиетилен ниске густине, итд. Свака од ових врста PE се користи у различите сврхе, али најчешће коришћени су HDPE и LDPE/LLDPE. HDPE је флексибилан, провидан и показује добру жилавост на ниским температурама, има мало или нимало гранања, па се он може сврстати у линерални полимер. LDPE и LLDPE се разликују од HDPE по томе што су оба полимера разграната. LDPE је полукруг и има кратке и дуге гране дуж полимерне основе, док LLDPE има само краће гране (38–40). LDPE, неполарни полимер има добра водоотпорна својства. Присуство разгранатих структура у поређењу са HDPE узрокује слабије интермолекуларне интеракције, што додатно резултује нижом кристалношћу LDPE пластике. Одсуство било каквих функционалних група или хетероатома у полимерној структури чини га идеалним за регенерацију у горива и петрохемијске интермедијаре, са укупним приносом течних производа до 95%. Присуство терцијарних угљеника због гранања и слабијих интермолекуларних сила омогућава разградњу полимерних структура у LDPE на ниским температурама. Пиролитичко уље добијено из LDPE показује сличност са конвенционалним горивима. Међутим, такође су и воскови присутни у

термичкој разградњи LDPE поред велике количине угљоводоника дизел квалитета (41). Главна тешкоћа при пиролизи PE јесте та да се термичка разградња PE одвија путем случајних цијепања на C-C везама. Ово хомолитичко цијепање формира два радикална ланца која могу наставити да формирају сложену смјесу олефинских производа и високо умрежених полимерних производа (40).

Присуство дугих линеарних ланаца са ниским гранањем обезбјеђује високу кристалност и добру чврстоћу HDPE, па се ова врста пластике користи у производњи пластичних боца, контејнера и играчака за виšekратну употребу. Одсуство ароматичних једињења и других хетероатома чини HDPE идеалним за високе приносе течности. Количина чврстог остатка је већа при пиролизи на умјереној температури. Управо због добре кристалности и јаких интермолекуларних сила и линеарне структуре, за ефикасну пиролизу HDPE је потребна висока температура. На температурама између 450 и 550 °C, термичка пиролиза обезбјеђује висок принос воска, док се селективност према гасовитим производима добија на вишим температурама. Такође и дуже вријеме задржавања побољшава квалитет течне фракције изазивањем секундарног крековања HDPE воскова. Док присуство катализатора омогућава високу конверзију и на ниским температурама (41).

– Полипропилен (PP)

Полипропилен је из полиолефинске групе, која је неполарна и дјелимично кристална. PP посједује многе сличности са полиетиленом (LDPE и HDPE), али PP је тврђи и отпорнији на топлоту због своје више тачке топљења. PP се синтетише из пропилена (C_3H_6) коришћењем или Циглер-Натовог или металоценског катализатора. Полипропилен је најраспрострањенија робна пластика, а слиједе је HDPE и LDPE, који такође значајно доприносе пластичном отпаду. Потражња за PP расте из дана у дан. Присуство терцијарног угљеника у структури због присуства метил групе доводи до различите реактивности PP у поређењу са другим полиетиленима. Термичка пиролиза се одвија путем хомолизе C–C везе и накнадног стварања слободних радикала, док присуство катализатора фаворизује C–H активацију (40,41).

– Полистирен (PS)

Полистирен је термопласт, линеарне структуре која се састоји од низа $CH_2-CH(C_6H_5)-$ понављаних јединица и аморфне је структуре (42). PS се производи полимеризацијом стирена, радикалном полимеризацијом, као и полимеризацијом у

маси, суспензији или емулзији (43–45). PS је безбојан, али може бити и обојен. Његова отпорност на топлоту и издржљивост, чврстоћа и лакоћа чине овај полимер пожељним за употребу у различитим секторима, као што су паковање хране, електроника, грађевинарство, медицина, кућни апарати и играчке. Широки спектар примјене указује на велику количину отпада од PS у чврстом тврдом отпаду који се акумулира сваке године (46). Пиролиза PS може да обезбиједи највећи принос течности под оптимизованим условима, тј. када је температура испод 500 °C. Стирен се добија као главни производ под термичким и каталитичким условима, затим етилбензен и бензен-толуен-ксилен (BTX) (41).

Термичко разлагање полиолефина, као што су полиетилен и полипропилен, одвија се кроз механизам случајног (насумичног) цијепања којим се добија смјеса линераних олефина и парафина у широком опсегу молекулских тежина. Полистирен и полиметилметакрилат се разграђују тзв. механизмом кидања краја ланца који даје висок удио њихових саставних мономера (47,48).

Са фокусом на полиолефине, термичка пиролиза се одвија механизмом слободних радикала, док се каталитичка пиролиза одвија комбинацијом механизма слободних радикала и карбокатиона. Накнадни реакциони кораци, интер/интрамолекуларни пренос водоника и β -цијепање, имају различите баријере енергије активације и истакнутост једног пута у односу на други може значајно да варира са малим промјенама температуре. Увид у различите путеве помаже у објашњењу зашто се дистрибуција производа мијења са реакционим условима, као што се види на Слици 2. Кључне тачке су (49):

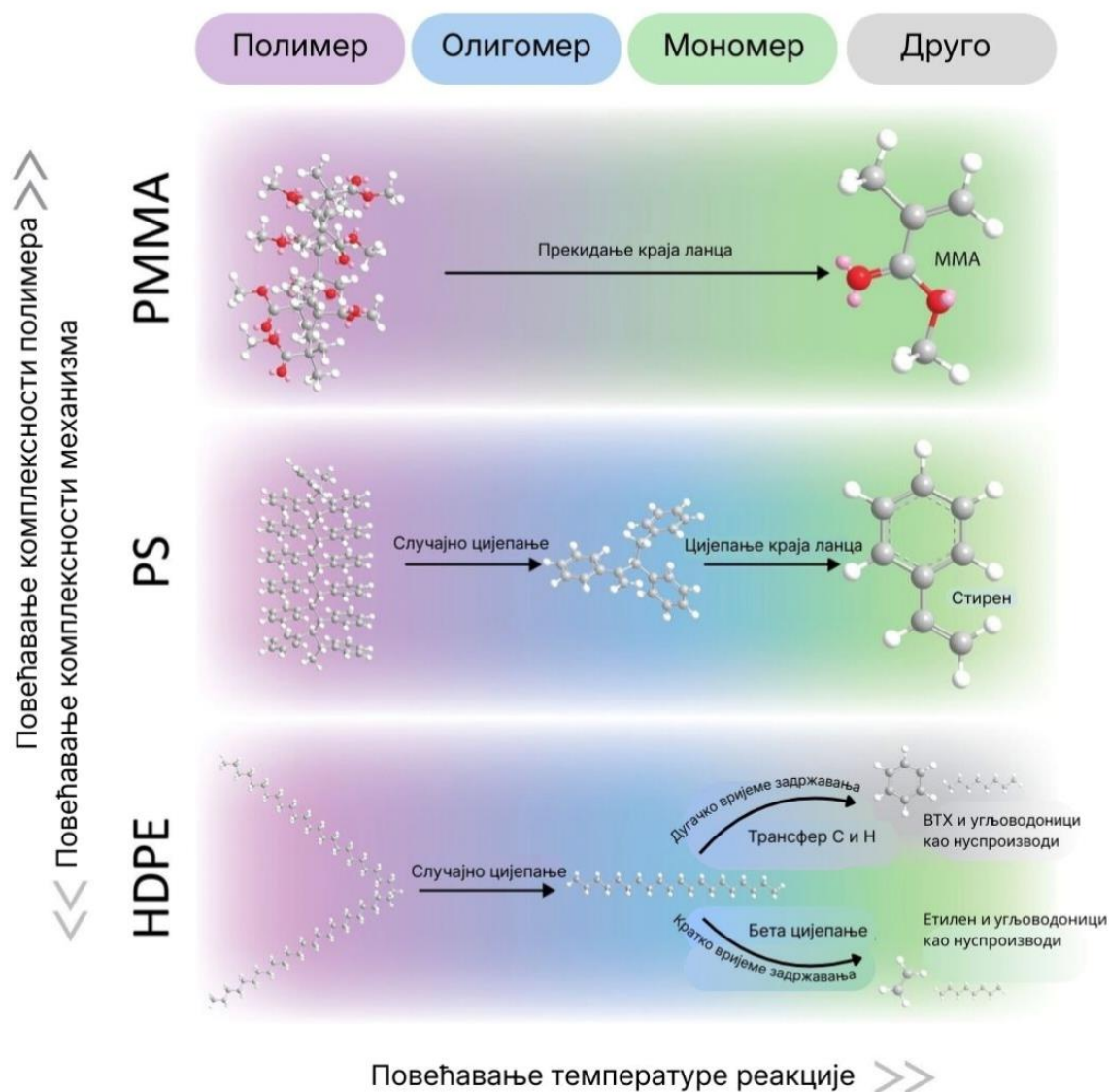
- За полиолефине, реакције иницијације дешавају се кроз несавршености полимерног ланца, а не пуцањем C–C веза.
- Брзина случајног цијепања повећава се са повећањем моларне масе (M_w) полимерног ланца, што резултује заостравањем расподеле M_w нераагованог полимера током реакције.
- β -цијепање захтијева већу енергију, али производи краће производе него случајно цијепање у термичкој пиролизи, што помаже у објашњењу повећаних приноса мономера на вишим температурама.
- Дуже вријеме задржавања побољшава секундарне реакције, као што је пренос водоника и угљеника унутар карбокатиона, што доводи до циклизације и формирања ароматичних једињења.

- Јача киселинска мјеста доводе до преласка са случајног цијепања на цијепање крајева ланца као корака иницијације, што је пожељно када се циљају угљоводоници краћег ланца. Високи приноси мономера могу се добити пиролизом полиметил метилкрилата (PMMA) због доминације реакција цијепања крајева ланца, за разлику од случајног цијепања код полиолефина.

Имајући у виду да је пластика веома сложен материјал, њен механизам реакције пуцања је прилично комплексан. Термичка разградња полимера се састоји од различитих реакција иницијације које се дешавају у реактору истовремено. Оне су класификоване на следећи начин, а у зависности од врсте полимера (50):

- Цијепање ланца: овај процес се одвија на граници гаса и течности у реактору, а почиње на крају сваког полимерног ланца, ослобађа мономере.
- Сличајно цијепање или фрагментација ланца: може почети на било којој тачки у полимерном ланцу, стварајући фрагменте ниске молекуларне масе, без мономера.
- Скидање ланца или елиминација: представља уклањање секундарног ланца из полимера који напушта полиен. Овај полиен пролази кроз β -кисељење, ароматизацију и коксни формат.
- Умрежавање: представља кондензацију и реконфигурацију угљеничних мрежа из термореактивних пластика које се загријавају на вишим температурама.

Повећањем броја функционалних група и хетероатома у основној структури полимера, дистрибуција производа и пиролитички механизми постају мање компликовани. Параметри процеса пружају већи степен контроле над дистрибуцијом производа за полиолефине, у овом примјеру HDPE, иако је крајњи принос мономера нижи него за PS и PMMA. Заједничка карактеристика свих пиролиза је да претјерано висока температура доводи до стварања кокса. Иако се већина реакционих корака одвија на нижим температурама, слични трендови се примјећују и за каталитичке процесе (49).



Слика 2: Механизам реакције пиролизе различитих полимера (49)

Пиролиза и РЕ и РР одвија се механизмом случајног цијепања ланца, и добија се читав спектар угљоводоничних производа. Полиолефини се разграђују сложеним механизмом реакције слободних радикала да би се добила течна уља, воскови и гасови. HDPE садржи углавном секундарне атоме угљеника у својој линеарној структури, и стога С–С везе имају једнаке шансе у случајном пуцању током пиролизе, док разгранате структуре LDPE садрже већу количину терцијарних угљеника, који имају тенденцију да буду укључени у пуцање прије веза секундарних и примарних атома угљеника. Слично томе, С–С везе терцијарних атома угљеника у РР су мање стабилне него у HDPE и LDPE. Због тога, мањи угљоводоници се производе током пиролизе. Термичка разградња РЕ састоји се од формирања слободних радикала и корака апстракције водоника. Термичка разградња РР одвија се случајним цијепањем

након чега слиједи процес радикалног преноса. На основу ланчане реакције радикала, реакција деполимеризације одвија се кроз иницијацију ланца, ланчану реакцију и прекид ланца. Интермолекуларни пренос водоника између радикала доминантна је реакција за формирање алкана, а β -цијепаче радикала доминантан пут за формирање алкена. Међутим, код производа термичког крековања PP, принос алкана у уљној фракцији је нижи него принос алкена, што је открило да је β -цијепаче главна реакција (51,52).

Дакле, понашање разлагања PE, PP и PS током пиролизе је под утицајем њихових јединствених структура и термичке стабилности. Полиетилен, који се карактерише јаким молекуларним везама и линеарном структуром, често захтијева више температуре за ефикасно крековање, што обично резултује тежим једињењима са високим садржајем угљеника. Полипропилен, са разгранатом структуром, лакше се термички крекује, али може произвести различите приносе у зависности од температуре и типа катализатора. Полистирен, који садржи ароматичне прстенове, тежи да даје висококалоричне течне производе чак и без катализатора (53).

Студије показују да су температуре између 450 и 500°C генерално оптималне за производњу висококвалитетних течних горива од PE, PP и PS (53).

3.2. Подјела пиролизе према врсти процеса

Генерално, процеси пиролизе дијеле се на термичку и каталитичку пиролизу (52). Термичка пиролиза захтијева више температуре у односу на каталитички процес, које утичу на слабији квалитет производа, јер некатализована термичка деградација доводи до стварања материја мале молекуларне масе (54).

Термичка (некаталитичка) пиролиза отпадне пластике је ендотермна реакција која се одвија без присуства катализатора при температурама између 350 и 900 °C. У овом процесу, полимерни материјали се загријавају на високе температуре како би се макромолекуле разложиле на мање молекуле. Производи пиролизе су представљени широким спектром угљоводоника, који се даље класификују у некондензовану гасну фракцију, течну фракцију (парафини, олефини, нафтени и ароматични угљени хидрати) и чврсти остатак. Разноврсна горива се могу регенерисати из течне фракције – у распону од бензина (C4–C12), дизела (C12–C23), керозина (C10–C18) и моторног уља (C23–C40). Међутим, када је температура процеса висока, долази до повећане

производње некондензоване гасовите фракције и, посљедично, до смањења производње течних горива, као што је дизел. Значајан принос гасне фракције добија се термичком пиролизом због разбијања алифатичних ланаца у малим фрагментима (4).

Катализатори се додају у процесу пиролизе у сврху побољшавања конверзије пластике у уље, квалитета добијеног уља, а што даље утиче на смањење температуре и скраћивање трајања реакције. Такође, катализатори се користе у пиролизи у сврху оптимизације расподјеле производа и повећавања селективности производа, омогућавајући приносе сличне конвенционалном гориву (4). Пинто и сарадници проучавали су утицај различитих катализатора на приносе производа у пиролизи PE, PS и PP (55). Најчешће коришћени катализатори подразумевају чврсте киселинске катализаторе као што су зеолит, силицијум-алуминијум, катализатор за флуидно каталитичко крековање (FCC), MCM-41 и бифункционалне катализаторе (56).

У поређењу са термичком пиролизом (Табела 1), каталитичка пиролиза показује следеће предности: нижу температуру крековања, при чему је температурни опсег за производњу дизела из отпадне пластике између 390 и 425 °C, повећана брзина реакције, повећана производња изоалкана, разгранатих и цикличних молекула и ароматичних једињења, боља ефикасност, као и побољшана селективност и квалитет производа. Један од главних недостатака повезаних са каталитичким процесима јесте и губитак активности катализатора услед стварања кокса. Кокс, односно угљенични талог, формира се на катализаторима током конверзије производа пиролизе у производе са вишим односом водоника и угљеника (C/H), доводећи до његове деактивације (57).

Табела 1: Поређење термичке и каталитичке пиролизе (4,58)

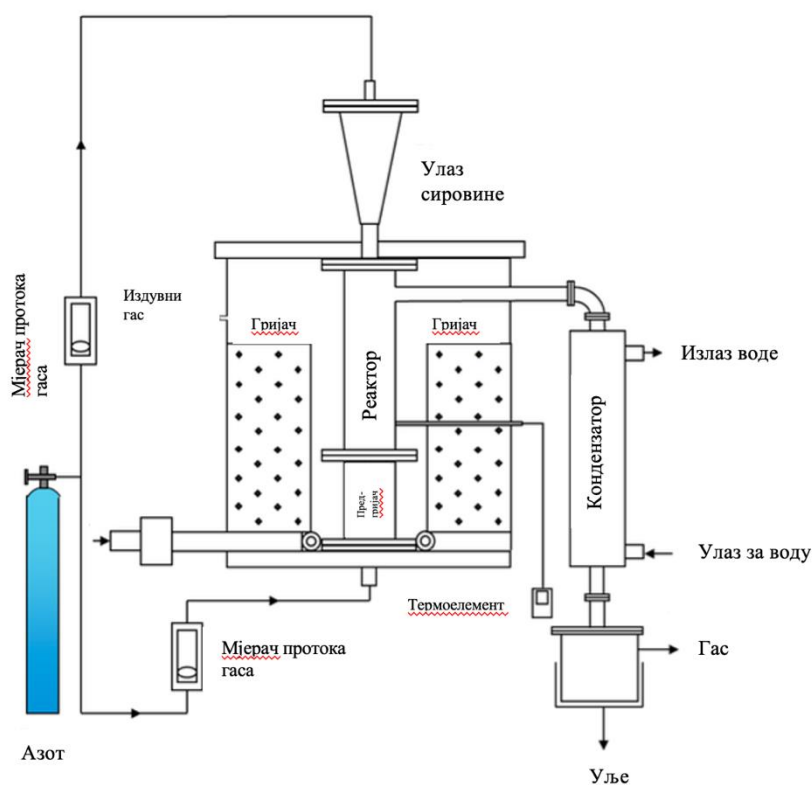
Термичка пиролиза	Каталитичка пиролиза
Производи мање течног производа	Производи више течног производа
Већи приноси гаса и чврстог остатка	Мањи принос гаса и чврстог остатка
Захтијева више енергије	Захтијева мање енергије
Захтијева и више температуре	Употреба катализатора је веома скупа и ти трошкови могу износити преко 60% укупних производних трошкова
Добијена уља су слабијег квалитета	Захтијева ниже температуре
Гасови се могу користити у различитим гасним моторима	Бољи квалитет добијеног уља

Термичка пиролиза се даље дијели на основу брзине загријавања на: спору, брзу и флеш пиролизу. Током споре пиролизе умјесто сагоријевања, испарљиве материје из органског материјала дјеломично испаравају, а остаје производ који се састоји великим дијелом из угљеника (59,60). Приликом споре пиролизе, која се одвија на температурама између 350 и 550 °C, дуго вријеме задржавања подстиче процес карбонизације и доприноси настајању производа са више катрана и чађи/угљеника (51,59). Брза пиролиза укључује брзо загријавање сировина на умјереним температурама (400-600 °C) уз вријеме задржавања од неколико секунди, како би се добила велика количина течног горива за пиролизу. Такође, постоји и флеш пиролиза, а то је изузетно брза пиролиза са брзинама загријавања од 100 до 10 000 °C у секунди. Главни производи ове реакције су гасови и уље (59).

3.3. Опис реактора за процес пиролизе пластике

Реактори за пиролизу представљају кључну улогу у одређивању ефикасности, приноса производа и економске исплативости процеса пиролизе. Постоје различити типови реактора који се користе, а који су прилагођени различитим врстама сировина, који оптимизују принос топлоте и који задовољавају специфичне циљеве пиролизе (60).

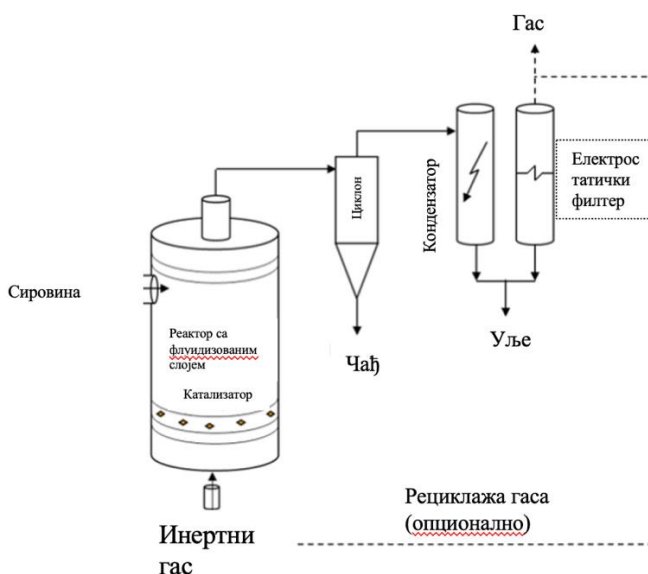
Реактори са фиксним слојем се најчешће користе у лабораторисјким истраживањима за пиролизу отпада. Брзина загријавања у систему реактора са фиксним слојем је ниска и честице се не загријавају равномјерно. Разлог за то може бити и низак коефицијент преноса топлоте унутар реактора, као и недостатак мијешања честица унутар самог реактора, тако да честице које се налазе близу гријног елемента, добијају више топлоте од оних које се налазе даље од извора гријања (62,63). Топлота се доводи споља или кроз вруће гасове који теку кроз фиксни слој, полако пиролизујући материјал на контролисан начин. Иако постоје одређени недостаци, овај дизајн реактора пружа добру контролу температуре и дуже вријеме задржавања, што га чини погодним за примјене споре пиролизе (60).



Слика 3: Шематски приказ реактора са фиксним слојем (64)

Друга врста су реактори са флуидизованим слојем који суспендују сировину у флуидизујућем медијуму, обично у пијеску или инертним гасовима, стварајући динамично и добро измијешано окружење. Струја гаса уведена са дна реактора мијеша медијум и сировину, одржавајући равномјерну распојелу температуре. Ово обезбјеђује ефикасан пренос топлоте на честице сировине, омогућавајући брзе

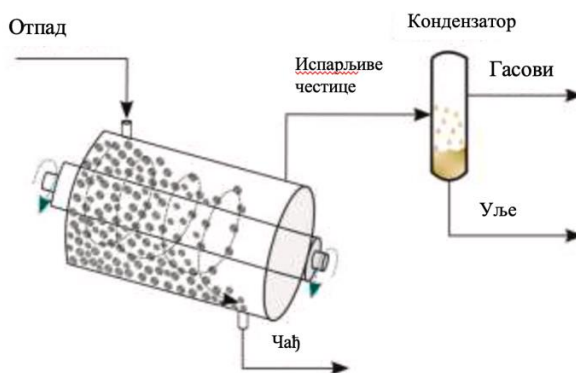
реакције пиролизе. Испарљиви производи се изводе из реактора ради даљег одвајања. Реактори са флуидизованим слојем су познати по својој флексибилности у руковању различитим врстама сировина и способности лаког скалирања тј. повећања димензија за комерцијалне примјене (60). Реактори са флуидизованим слојем користе се у пиролизи појединачних сировина, и показују равномјеран температурни градијент и интензивно мијешање. Због веће ефикасности преноса топлоте у реактору са флуидизованим слојем, реакције пиролизе имају високе брзине. Међутим, одржавање реактора са флуидизованим слојем, односно његовог система управљања је веома изазовно због његове сложености. Такође потребан је и добро контролисан гасни компресор како би се брзина протока гаса носача одржавала константом. Поред тога постоје и проблеми код система за раздвајање, тј. система сепарације, односно задржавање финих честица унутар испарљивих материја (62).



Слика 4: Шематски приказ реактора за флуидизованим слојем (64)

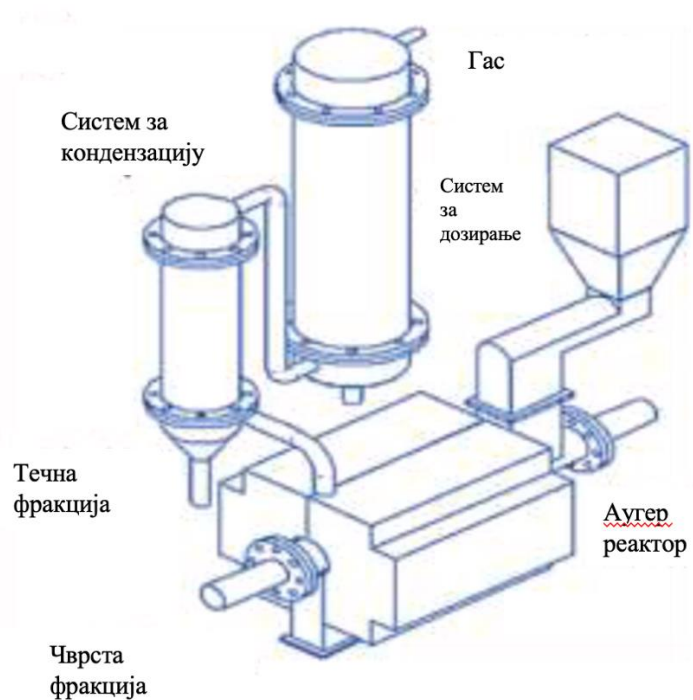
Сљедећи тип реактора за пиролизу су ректори типа ротационе пећи. Ово су реактори робусних димензија, али и приступачни, те се често користе за третман сложених токова отпада као што су остаци гума и индустријски отпад. Топлота се обично доводи до пећи преко споља загријаних зидова. У прошлости, реактори типа ротационе пећи примјењивани су у великим размјерама, на примјер, у Конрадовом процесу за рециклажу пластике и гуме и у Тошиба Сапоро процесу, који је третирао

отпадну пластику (65). Овај дизајн реактора погодан је и за спору и за брзу пиролизу, нудећи добру контролу температуре и варијације времена задржавања. Реактори типа ротационе пећи се користе и у малим и у великим пиролизним операцијама, пружајући скалабилно рјешење за различите примјене (60).



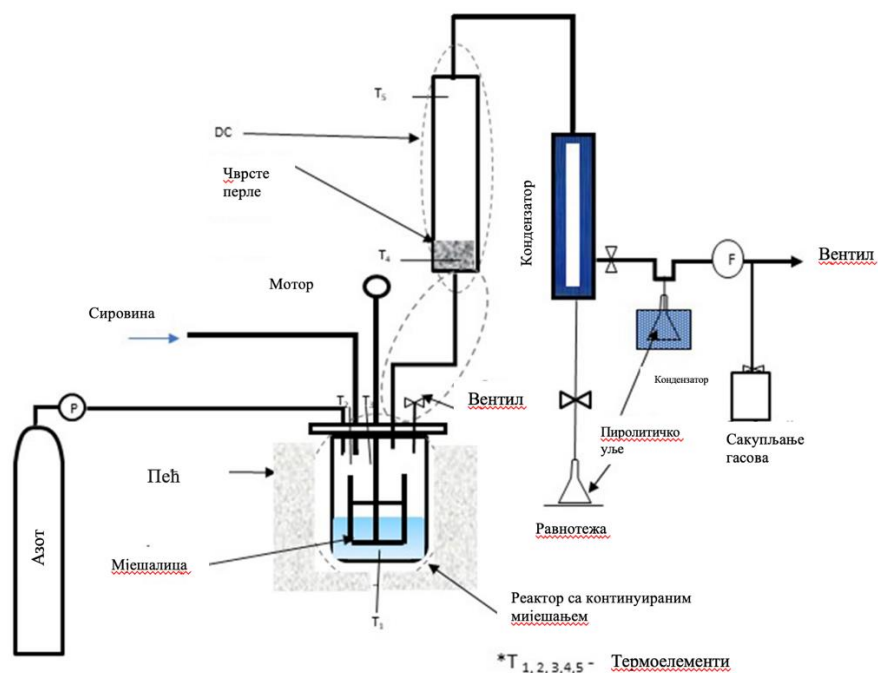
Слика 5: Шематски приказ реактора типа ротационе пећи (66)

Аугер реактори или вијак реактори су још једна варијанта ротационих пећи. Вијак односно пужни транспортер поставља се коаксијално унутар цијеви односно фиксне пећи и транспортује сировину кроз загријани реактор. Ово омогућава бољу контролу времена задржавања у реактору и лакше руковање сложеним пластичним отпадом. Реактори са пужним транспортером имају једноставан дизајн и генерално су добри за третман сложеног отпада различитог облика и величине сировина. Међутим, уколико нису оптимално пројектовани, пате од лошег преноса топлоте и контроле температуре, што резултује загушеним полимерним материјалом у унутрашњости реактора (65).



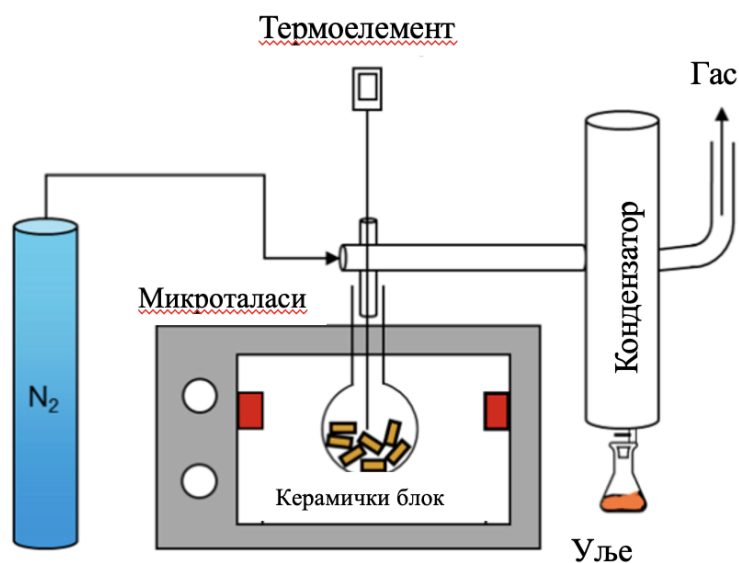
Слика 6: Шематски приказ Аугер реактора (66)

Реактори за топљење или реактори са мјешалицом су најчешће коришћени типови реактора у хемијским процесима. Овај тип реактора је прилично флексибилан у погледу времена задржавања, али има недовољан пренос топлоте. Постоје различите конфигурације реактора које користе загријавање *in situ* помоћу уља или паре, уз надоградњу катализатором (65).



Слика 7: Шематски приказ реактора са мјешалицом (67)

Нове технологије, као што су микроталасна и радиофреквентна пиролиза, користе електромагнетне таласе за брзо загријавање сировине. Електромагнетни таласи продиру у сировину, генеришући топлоту интеракцијом са молекулама материјала. Ови реактори нуде јединствене предности, укључујући брзо загријавање и прецизну контролу над профилем загријавања. Микроталасни и радиофреквентни реактори за пиролизу показују обећање за побољшање укупне ефикасности процеса пиролизе (60). Микроталасни реактори се такође користе за пиролизу пластичног материјала. Међутим, иако има предности, ова технологија пати од лоше топлотне проводљивости пластике у микроталасном фреквентном опсегу, што може узроковати проблеме (65).



Слика 8: Шематски приказ микроталасног реактора (64)

Преглед, предности и недостаци сваког од описаних реактора дат је у Табели 2.

Табела 2: Преглед, предности и недостаци описаних типова реактора за пиролизу отпадне пластике (преузето и адаптирано из (60,65))

Врста реактора	Предности	Недостаци
Ректор са фиксним слојем	Добра контрола температуре, погодан је за спору пиролизу, дуже вријеме задржавања.	Ограничена брзина загријавања и неравномјерно загријавање сировине.
Реактор са флуидизованим слојем	Побољшан пренос топлоте, краће вријеме задржавања фаворизује брзу пиролизу, погодан је за комерцијалну употребу и флексибилност у погледу избора сировине.	Комплексан дизајн и коришћење реактора, потребне су додатне мјере за равномјерну расподелу топлоте, већи трошкови одржавања.
Ротационе пећи	Једноставно руковање и контрола система, погодне су и за спору и за брзу пиролизу, могу се користити у различите сврхе.	Механички комплексни и захтијевају додатно одржавање, неједнако загријавање у примјени на великој скали.

Реактори за топлєње	Користе се у многим процесима, флексибилно вријеме задржавања.	Недовољан пренос топлоте, често одржавање и потребна је велика инфраструктура.
Микроталасни и радиофреквентни реактори	Брзо и равномјерно загријавање, ефикасност у преносу енергије и добра ефикасност.	Ограничена могућност примјене на великој скали, високи почетни трошкови опреме и код велике запремине сировине могуће је отежано одржавање равномјерног топлотног поља.

3.4. Процесни параметри и њихов утицај на процес пиролизе

Процесни параметри који утичу на производњу завршних продуката пиролизе (течних уља, гасовитих производа и чврстог остатка) су температура, врста реактора, притисак, вријеме боравка, присуство катализатора, врста и проток флуидизирајућег гаса (46,60). Температура је један од најбитнијих параметара пиролизе пластике, јер она контролише пуцање полимерног ланца (68). Наиме, порастом температуре долази до интензивирања молекулских вибрација, што изазива слабљење Ван дер Валсове силе између молекула, што са друге стране утиче на њихово испаравање са површине и резултује прекидом угљоводоничног ланца. Примјеном термогравиметријске анализе (TGA) долази се до температуре деградације пластичног материјала (46,51). Реактор се сматра срцем процеса пиролизе, прије свега кроз контролу температуре и брзине преноса топлоте, али и кроз могућност утицаја на мијешање гасне и течне фазе и вријеме задржавања парних односно гасовитих продуката у самом реактору, односно у подручју високих температура. Као што је претходно описано, постоје различите конструктивне изведбе реактора за пиролизу, који се генерално могу груписати у једну од сљедећих категорија: реактори са флуидизованим слојем, реактори са фиксним слојем и реактори са конусним слојем, односно када је у питању режим рада ови реактори могу да оперишу као шаржни, полушаржни и реактори са континуалним протоком (52). Курши и сарадници (65) су дали преглед пиролитичких реактора. Такође, детаљно поређење реактора за пиролизу дато је у претходном потпоглављу, 3.3.

Вријеме боравка се дефинише различито у радовима, у зависности од врсте пиролизе. Код брзе пиролизе, под временом боравка подразумева се вријеме контакта пластике са врућом површином у реактору. Када су у питању процеси споре пиролизе или шаржни процеси, вријеме задржавања обично се рачуна од тренутка почетка загријавања, па до тренутка завршетка ослобађања продукта пиролизе. Дуже вријеме задржавања фаворизује даљу конверзију примарних производа, чиме се добијају термички стабилнији производи првенствено лакши угљоводоници, односно мање молекулске масе (некондензабилни нафтни гасови). Уз вријеме задржавања, притисак је такође још један параметар који зависи од температуре. Виши притисак повећава принос гасовитих производа и утиче на расподјелу молекулских маса, како течних тако и гасовитих производа, али само на високим температурама. Већина радова бави се процесима на атмосферском притиску и више пажње посвећује утицају температуре (46,51).

Катализатори се додају у процесу пиролизе у сврху побољшавања конверзије пластике у уље, квалитета добијеног уља, а што даље утиче на смањење температуре и трајања реакције. Такође, катализатори се користе у пиролизи у сврху оптимизације расподјеле производа и повећавања селективности производа, омогућавајући приносе сличне конвенционалном гориву (4,69). Пинто и сарадници су проучавали утицај различитих катализатора на приносе производа у пиролизи PE, PS и PP (55). Детаљан опис термичке и каталитичке пиролизе је дат у потпоглављу 3.2.

Флуидизирајући медији (гасови) користе се за транспорт парних продуката из реакционог система до система кондезације, при чему је сам медијум инертан, тј. не учествује у реакцији пиролизе. У процесу пиролизе користе се различити типови ових гасова попут азота, водоника, хелијума, аргона, етилена, пропилена и сл. и обично се називају гасовима носачима. Из сигурносних разлога (лакоће руковања) и због доступности, азот се користи веома често као флуидизирајући гас односно гас носач. Како гас носач одводи из реактора парне и гасовите угљоводоничне фрагменте пуцања оригиналног полимера, тако се смањује могућност њиховог даљег пуцања односно одвијања секундарних реакција. Примјена мањег протока гаса носача резултује дужим временом задржавања и производњом примарних продуката што резултује и стварањем пиролизе прекурсора кокса (52). Већи проток гаса носача утиче на повећање приноса течних производа и смањивање приноса чврстог остатка (13). Сад и сарадници истраживали су утицај врсте гаса носача (N_2 са CO_2) при TGA

појединачних врста отпадне пластике (HDPE, LDPE, PS, PP и PET) (70). Замјена N₂ са CO₂ показала је различите ефекте на енергију активације. Смјеса N₂ и CO₂ резултују нижом енергијом активације за пластичне узроке LDPE и PP. Нижа енергија активације сугерише да је потребно мање енергије за процес деградације. Међутим мјешавина са више од 30% CO₂ може утицати на процес деградације због веће вриједности остатка добијеног након експеримента (70).

3.5. Предности и недостаци процеса пиролизе пластике

Езе и сарадници (59) навели су у свом раду одређене предности и недостатке процеса пиролизе отпадне пластике. Течно гориво од отпадне пластике у поређењу са горивом комерцијалног квалитета има већу топлотну вриједност, нешто нижу или већу од 10.000 kcal/L. Ово својство је предност за гориво које се користи у котловима, фабрикама цемента, челичанама и фабрикама стакла. Технологија пиролизе је погодна за скоро све врсте отпадне пластике, чисте или неопране и несортиране. За постројење за шаржну пиролизу отпадне пластике, нема потребе за уситњавањем. Сви процеси, од пластике до горива, одвијају се унутар реактора за пиролизу отпада заједно са његовим додатним системом, што је веома погодно и штеди људску снагу. Такође, могуће је реализовати и копиролизу пластике са другим отпадним материјалима попут папира, биомасе, па чак и пластике из медицинског отпада.

Неки од недостатака ове методе третмана отпадне пластике је већи садржај сумпора него у конвенционалном гориву, тј. аутомобилском и транспортном гориву. Присуство сумпора у горивима која се користе у транспорту узрокује емисије оксида сумпора у атмосферу што даље узрокује киселе кише. Тачка паљења течног горива добијеног из отпадне пластике је мања од 40°C, мада може да варира у зависности од врсте пластике која се користи као гориво. Тачка паљења конвенционалног дизела је око 50 °C. Ниска тачка паљења указује на присуство високо испарљивих материја у гориву, што представља озбиљну безбједносну забринутост при руковању и транспорту (59). Конвенционални дизел има око 0,15% сумпора, док бензин садржи око 0,014% сумпора, што га чини чистијим од отпадног пластичног пиролизног уља, с обзиром да је у недавном истраживању процеса пиролизе HDPE показан удио од 0,246% сумпора у добијеном уљу (58,71). Такође, студија Цахирла и сарадника (72) испитивала је карактеристике пиролитичког уља добијеног пиролизом отпадне пластике (HDPE, PP и PS). Студија је показала да је садржај сумпора виши него код

конвенционалног дизела (максимално 10 mg/kg) у уљима добијеним из HDPE (36,5 mg/kg) и PS (22,49 mg/kg).

Када се помијеша са дизелом у одговарајућим односима, пиролитичко уље може бити погодно за различите примјене као што су гориво за котлове, производња уља за подмазивање, воскови и производња пластичних сировина (58).

Коумпакис и сарадници (73) упоредили су пиролизу и рециклажу отпадне пластике као стратегије управљања отпадом, узимајући у обзир еколошке, економске, енергетске и логистичке факторе. Резултати показују да се пиролиза може сматрати примјенљивом и комплементарном рециклажи, посебно у случајевима када је потребна енергетска регенерација или третман мијешане или контаминиране пластике. Иако је пиролиза угљенично интензивнија од рециклаже, недавни развој технологије хватања угљеника може поништити овај недостатак. Штавише, стварање додатне вриједности производима као што су синтетезни гас и пиролитичко уље показало се као одржива опција за велике системе управљања отпадом. С друге стране, рециклажа постиже високе резултате у смањењу емисије угљеника и помаже у циркулацији материјала, али истовремено има веће оперативне трошкове због контаминације и тешкоћа у сортирању сложених токова отпада. Ови фактори, када се узму у обзир, изгледа да ометају ефикасност ове методе. Ова истраживачка студија закључује да би се пиролиза и рециклажа могле комбиновати како би се понудио бољи приступ проблему отпадне пластике на глобалном нивоу.

3.6. Термогравиметријске студије процеса пиролизе пластике

Термогравиметријска анализа (TGA) је аналитичка метода којом се мјери губитак масе узорка током времена при различитим брзинама загријавања. Ова метода омогућује испитивање и одређивање карактеристичних кинетичких параметара процеса у сврху разумијевања реакционог механизма (74–76). Ови радови су често употпуњени и анализама гасне хроматографије и/или масене спектрометрије (77–83). Овакви радови су од великог значаја за добијање слике о кинетици процеса саме пиролизе пластике, као и најбитнијим параметрима ове реакције, док се са друге стране TGA експерименти изводе у намјенским уређајима за термогравиметријску анализу и на малим узорцима, те стога може доћи до одступања при извођењу саме реакције на већој скали. Силвари и сарадници урадили су термогравиметријску анализу пет најчешћих врста отпадне пластике HDPE, LDPE, PP, PET и PS (84). Сви

полимери су пратили сљедећи образац: једноступено разлагање са порастом температуре $PS < PET < PP < LDPE < HDPE$. Показано је да је термичка разградња фаворизована вишим стопама загријавања и да варира између сваке врсте пластике пратећи редослијед $HDPE > LDPE > PP > PET > PS$. Супституисани/разгранати полимери попут PET или PP разграђују се на нижим температурама од линераних полимера (HDPE или LDPE). Опсег термичке разградње је био сљедећи HDPE: 425-565 °C, LDPE: 443-535 °C, PP: 415-540 °C, PET: 395-520 °C и PS: 372-452 °C. Такође, линерани полимери имају вишу енергију активације, док супституисани имају нижу енергију активације. Једна студија проучавала је и енергију активације за PS, HDPE, LDPE и PP и утврђено је да је енергија активације PS најнижа и износи 311,5 kJ/mol, а највиша за HDPE 445,1 kJ/mol. Енергија активације PP је 337 kJ/mol, а LDPE 341 kJ/mol. Објашњење за ове разлике се може пронаћи у хемијској структури једињења. Сва четири једињења се састоје већим својим дијелом из C-C веза и C-H веза, међутим у гранањима ланца постоје дупле C=C везе, које имају различите енергије дисоцијације, односно C-C веза има енергију дисоцијације од 347 kJ/mol, C-H веза 414, а C=C веза 611 kJ/mol, а које даље утичу на саму енергију активације (85).

Енцинар и сарадници проучавали су пиролизу пет различитих врста пластике, полистирена, полиетилена ниске густине, акрилонитрил бутадиен стирена, полиетилентерафталата и полипропилена. Индивидуална термогравиметријска анализа ових пет врста пластике показала је да PE и PP дају сличне приносе течних и гасовитих продуката, са малом количином чврстих производа. PS и ABS дају такође сличне приносе течних продуката, са мањом количином гасовитих производа и са занемарујућом количином чврстог остатка. Док PET производи најмању количину течне фазе, са већим количинама гасовитих и чврстих производа од остале четири врсте пластике (86). Коста и сарадници (87) истраживали су кинетику пиролитичке реакције мјешавине отпадног полиетилена, полипропилена и полистирена у једнаким омјерима. Обзиром да је брзина разградње PP и PS већа од брзине разградње PE, могуће је да разградња ова два полимера бива успорена у присуству PE. Такође нису пронађене никакве интеракције између деградације PP и PE што указује да су се десиле независно.

У раду Ђурђевић, Папуга и Колунције (63) рађено је истраживање термалног понашања реактора са фиксним слојем при пиролизи три различите врсте полазних мјешавина (мјешавина пластичног отпада, отпадна биомаса и мјешавина биомасе и

пластике). Рад је показао да се уз пажљиву регулацију и контролу температуре процеса могу добити дијаграми који се могу користити у сврху снимања термички интензивних процеса, што је слично сложеним термогравиметријским анализама.

Истраживања у области TGA и пиролизе вишеслојне пластике су релативно нова и не постоји велик број радова који се бави овом темом. Неки од радова који се баве пиролизом вишеслојне пластике су (88–91). Међутим, мали је број радова који обрађују термогравиметријску анализу ове врсте пластике (75,76).

Генерално, резултати термогравиметријске анализе, односно одговарајући подаци о почетку и максималној брзини термичке разградње појединачних полимерних материјала или њихових смјеса, могу да послуже као полазна информација за извођење процеса пиролизе на већој скали, тј. у лабораторијским, пилот или евентуално индустријским реакторима.

3.7. Референтни примјери пиролизе отпадне пластике у присуству полистирена

Генерално, пиролиза отпадне пластике привлачи све више пажње. Прегледом претходних истраживања може се установити да се дио тих истраживања односи на пиролизу појединачних врста пластике (92–97), док се други дио истраживања концентрише на истовремену пиролизу, тј. копиризолу различитих типова пластике (98–100). Такође, један дио истраживачког рада научне заједнице сконцентрисан је на копиризолу пластике и других отпадних токова (85,101–107).

Нека истраживања се такође баве пиролизом полистирена (PS) или додавањем PS смјеси отпадне пластике за пиролизу. Полистирен је полимер који се индустријски производи полимеризацијом мономера стирена. То је дугачки ланац угљоводоника са фенил групом везаном за сваки атом угљеника. Због своје издржљивости, PS се користи за различите примјене, од амбалаже за храну, преко електронике до медицине (108). Пиролизом PS добијају се мономери стирена као главни производи, док су друге компоненте толуен, етилбензен, пропилбензен, пропинил бензен и нафтален (52). Сматра се да додавање PS убрзава пиролизу, као што је доказано у раду (109), у којем је показано скраћивање трајања пиролизе PE уз додавање PS. Такође студија Меккафри и сарадника (110) показала је интеракцију између полимера у којима је додавање PS повећало брзину термолизе PE. Претпоставља се да је до овог побољшања дошло због апстракције водоника из PE фракције полистиренским радикалима. Миандад и сарадници (111) су радили пиролизу четири различите врсте

отпадне пластике, PS, PE, PP и PET, појединачно и у односима 50/50%, 50/25/25% и 40/20/20/20%. Све врсте отпадне пластике су се разградиле у течна уља на температури до 450 °C, осим PE чији је главни производ био восак, а не течна уља. PS је показао најбољу конверзију у поређењу са другим врстама отпадне пластике, 80,8% (течност), 13% (гасовити производи) и 6,2% (чађ). Пиролиза мјешовите отпадне пластике показала је следеће резултате: додавање полистирена полипропилену смањује приносе течних производа. Међутим додавање полистирена полиетилену (50/50%) показује смањење стварања воска и повећава приносе течних производа. Такође до бољих приноса течних производа долази и при мијешању PS са PP и PE у односу 50/25/25%. Међутим, мијешање PS са PET, PP и PE мјешавином у односу 40/20/20/20% смањује приносе течних производа, а повећава приносе гасова и чађи. У раду (112) испитивани су приноси пиролизе мјешовите пластике (HDPE, PP, PS) у шаржном пилот постројењу при температури од 540 °C. Студија је показала да се пиролизом отпадне пластике може добити преко 80% течног уља, а да се квалитет добијеног уља може додатно побољшати вакуумском дестилацијом.

Абниси и сарадници (113) испитивали су пиролизу мјешавине отпадне пластике (LDPE, HDPE, PP, PS) у реактору са фиксним слојем уз додавање двије врсте катализатора (бентонит и зеолит). У поређењу са термалним процесом при којем су приноси течних производа износили 42,6 wt%, употребом катализатора приноси течних производа су се повећали на 60 wt%.

3.8. Примјена продуката пиролизе

Физичка својства пиролизних уља из пластике, иако зависе од процесних услова, блиска су својствима комерцијалног бензина и дизел производа, тако да имају велики потенцијал за употребу као горива. На примјер, течни производи из пиролизе PE, PP и PS имају топлотну моћ блиску бензину и дизел горивима, док је топлотна моћ течних уља из пиролизе PET и PVC нижа због присуства бензојеве киселине у уљима добијеним из PET-а и хлороводоничне киселине у уљима добијеним из PVC (58).

Течна горива из пиролизе LDPE садрже исте линеарне угљоводонике као и она у дизелу, али у већим количинама алкена, што доводи до мање стабилности ових горива у складиштењу због самополимеризације. Стога, пиролитичка уља из отпадне пластике треба да прођу кроз даљи третман, као што је хидротретман, како би се незасићене везе претвориле у засићене. Пиролиза PVC пластика је мање пожељна због

много нижег приноса горива и већег приноса хлороводоничне киселине која је корозивна за системе конверзије и сагоријевања, што захтијева скупе кораке третмана за уклањање ове киселине из производа пиролизе (114). Кабеји и Оланревају (58) дали су физичке карактеристике пиролитичког уља добијеног из различитих врста пластике. Пиролитичко уље има сличне карактеристике као лако гориво или гасно уље и показало се као добро уље за пећи и моторе, али захтијева модификације. Модификација се може постићи употребом алкохола за модификацију корозивности, киселости, температуре паљења, топлотне моћи и испарљивости, као и густине енергије. Мијешање са алкохолима такође смањује негативан утицај на животну средину изазван пиролизним уљима. За употребу као моторно гориво, мијешање са до 20% алкохола може се обавити без потребе за модификацијом мотора прликом његове примјене. Већа латентна топлота испаравања метанола и етанола у поређењу са дизелом покреће дужи период одлагања паљења при сагоријевању са пиролизним уљем (58).

У Табели 3 представљено је поређење физичких карактеристика пиролитичког уља добијеног из различитих врста пластике са конвенционалним бензином и дизелом. Што се тиче топлотне моћи, полистирен (PS) производи уље са истом топлотном моћи као и конвенционални дизел, али има знатно нижу тачку паљења; стога је запаљивији и вискознији и има већу густину од дизела. Пиролитичко уље је вискозније и има нижу тачку паљења од конвенционалног дизела. У поређењу са бензином, пиролизно уље има већу густину, али његова тачка паљења може бити мања или виша од пиролитичког уља у зависности од извора уља или коришћене пластике (58).

Табела 3: Физичке карактеристике пиролитичког уља добијеног из различитих врста пластике у поређењу са конвенционалним бензином и дизелом (58)

Карактеристика	PET	HDPE	PVC	LDPE	PP	PS	Бензин	Дизел
Топлотна моћ (MJ/kg)	28,2	40,5	21,1	39,5	40,8	43,0	42,5	43,0
Густина (g/cm ³ , T=15°C)	0,90	0,89	0,84	0,78	0,86	0,85	0,78	0,81
Вискозност (mm ² /s)	–	5,08	6,36	5,56	4,09	1,40	1,17	1,90-4,10
Тачка паљења (°C)	–	48	40	41	30	26	42	52

4. МЕТОДОЛОГИЈА ОДЗИВНИХ ПОВРШИНА (RSM) И ИСТРАЖИВАЊА ПРОЦЕСА ПИРОЛИЗЕ

У овом поглављу представљена је методологија одзивних површина (RSM), као и развој и типови ове методологије. Затим објашњена је и статистичка обрада резултата која је кориштена у самом истраживању. На самом крају представљени су радови који се баве примјеном ове методологије у процесима пиролизе пластике.

4.1. Примјена и развој RSM методологије

Методологија одзивних површина (енгл. *Response Surface Methodology – RSM*) развијена је од стране Бокса и Вислона 1951. године са циљем побољшања производних процеса у хемијској индустрији. Ово је скуп математичких и статистичких техника које су корисне за моделовање и анализу проблема у којима на одзив или величину од интереса утиче неколико фактора, тј. промјенљивих величина или варијабли, а циљ је да се овај одзив оптимизује. RSM методологија најчешће се користи за дизајнирање експеримената и смањивање броја експеримената за одређени број фактора и њихове нивое. Експерименти се проводе према експерименталном дизајну и одзиви као што је излаз (*output*) се биљеже. Анализа варијансе се користи за идентификацију фактора који значајно утичу на одзив. Регресионом анализом развијају се једначине које описују зависност одзива од посматраних промјенљивих, те омогућују његово предвиђање. Добијене једначине могу да послуже за оптимизацију параметара процеса, тј. посматраних фактора, а како би се остварила нека или неке специфичне функције циља, нпр. повећање приноса или кретање неке величине квалитета у заданом интервалу и сл. Дакле, циљ је да се оптимизује одзив на који утиче неколико независних промјенљивих (115–119). Данас ова методологија налази примјену у различитим областима истраживања, производње и сл. као што је то видљиво и у сљедећим радовима (120–127).

Одзив је квантитативна континуирана промјенљива (нпр. принос, чистоћа, цијена), при чему је средњи одзив у суштини непозната функција од нивоа p фактора (нпр. температура, притисак, и сл.), а нивои су прецизно контролисани. Односно може се рећи, да је одзив нека зависно промјенљива (варијабла) коју испитујемо у функцији промјене неке зависно промјенљиве односно ниво фактора p . Када се средњи одзив представи на графику као функција комбинације третмана или различитих

вриједности промјенљивих добија се површина у $p+1$ димензији, која се назива површина одзива (117). У експерименталном дизајну, фактор представља промјенљиву која може утицати на одзив система или процеса. Нивои фактора се односе на различите вриједности или подешавања на којима је фактор подешен током експеримента. Ови фактори могу бити како континуалне тако и дискретне нумеричке вриједности, али и дескриптивне ненумеричке вриједности. Концепт нивоа је важан, јер омогућава истраживачима да систематски истраже однос између фактора и одзива у низу услова. Избор нивоа за фактор зависи од специфичних циљева експеримента и опсега у коме се очекује да фактор утиче на одзив. Избором ових специфичних нивоа, експеримент може истражити на примјер утицај температуре или утицај масе на варијаблу одзива у различитим тачкама унутар опсега од интереса. Важно је одабрати одговарајуће нивое за сваки фактор како би се осигурало да експеримент обухвати релевантне информације и пружи смислене увиде. Нивои треба да обухватају опсег који је репрезентативан за практичне услове рада или регион од интереса. Поред тога, број нивоа изабраних за сваки фактор може утицати на прецизност и тачност експерименталних резултата. Треба изабрати довољан број нивоа да би се адекватно обухватило понашање варијабле одзива у низу фактора (128).

Поред анализе ефеката независних варијабли, ова експериментална методологија генерише математички модел који описује хемијске, биохемијске и друге процесе од интереса. Студију оптимизације помоћу RSM методе могуће је раздвојити у три фазе. Прва фаза је прелиминарни рад у коме се врши одређивање независних параметара и њихових нивоа. Друга фаза је избор експерименталног дизајна и предвиђање и верификација једначине модела. Посљедња фаза је добијање дијаграма површине одзива и контурног графика одзива као функције независних параметара и одређивање оптималних тачака (129). Најзначајнији корак је избор експерименталног дизајна, а он зависи од броја фактора (130).

4.2. Типови RSM методологије

Најједноставнији модел који се може користити у RSM заснован је на линеарној функцији. За његову примјену неопходно је да се добијени одзиви добро уклапају (фитују) у сљедећу једначину (131):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (1)$$

гдје је k укупан број независних промјенљивих (параметара), β_0 је константа, β_i представља коефицијенте уз линеарне чланове једначине, x_i су промјенљиве, а ε је остатак који се повезује са експериментима. Овакав дизајн претпоставља да нема закривљености у простору који описује једначина (1), наравно јер се ради о линеарној једначини. Да би се процијенила закривљеност, мора се користити модел другог реда. Факторски дизајн на два нивоа користи се за процјену ефеката првог реда. Централна тачка у двостепеним факторским дизајнима може се користити за процјену закривљености. Сљедећи ниво полиномског модела треба да садржи додатне чланове, који описују интеракцију између различитих експерименталних промјенљивих. На овај начин, добија се модел интеракције другог реда (131):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i \leq j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2)$$

β_{ij} представља коефицијенте параметара интеракције.

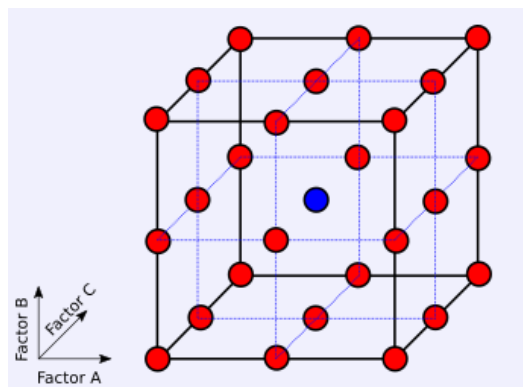
Да би се одредила критична тачка (максимум, минимум или превојна тачка), неопходно је да полиномска функција садржи квадратне чланове према сљедећој једначини (131):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i \leq j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3)$$

гдје β_{ii} представља коефицијенте квадратних параметара. За процјену параметара у једначини (3), експериментални дизајн мора да обезбиједи да се све проучаване промјенљиве изводе на најмање три нивоа фактора односно да експериментални дизајн укључује најмање три нивоа свих независних варијабли (131).

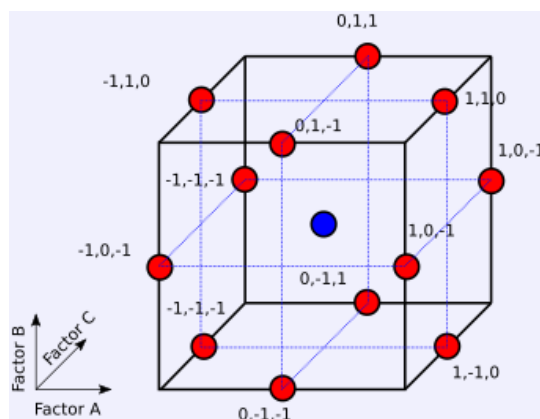
Доступна су два дизајна симетричних површина за развој математичког модела. Међу најпознатијим симетричним дизајном другог реда су пуни или потпуни факторијални дизајн на три нивоа, дизајн Box-Behnken, централни композитни дизајн (CCD) и Doehlert дизајн. Ови симетрични дизајни се разликују један од другог у погледу избора експерименталних тачака, броја нивоа за промјенљиве и броја покрета и блокова (131).

У пуном факторијалном дизајну на три нивоа (FFD) (Слика 9) параметри се мијењају на три нивоа који се означавају као: +1, 0, и -1, представљајући максималну, средњу и минималну вриједност посматраних независних промјенљивих. Број експеримената који се може добити је 3^k , гдје је k број параметара (независних промјенљивих).



Слика 9: Графички приказ за FFD за три параметра (A, B, C) на три нивоа (132)

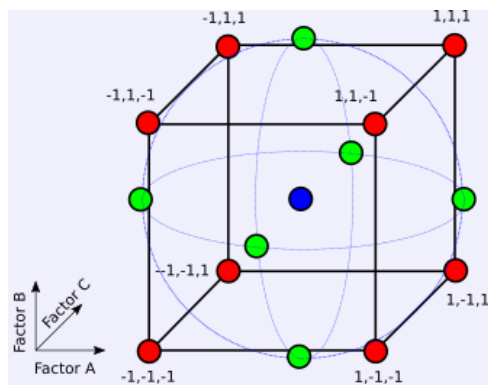
За више од два параметра, број експеримената се знатно увећава. Вох-Бехнкен дизајн (BBD) (Слика 10) представља непотпуни факторски дизајн на три нивоа, за три промјенљиве (A, B, C). Ово је сферни ротирајући или скоро ротирајући дизајн другог реда. Употребљава се у индустријским истраживањима, јер је то економичан дизајн и захтијева само три нивоа за сваки фактор гдје су подешавања -1 , 0 и 1 . Број експеримената (N) који је неопходан за развој овог дизајна је дефинисан као $N = 2k(k - 1) + C_0$ гдје је k број фактора, а C_0 број централних тачака. Код BBD дизајна, све тачке експеримента налазе се на сфери полупречника $(\sqrt{2})$. BBD је ефикасна техника због тога што се број експеримената може смањити у поређењу са FFD.



Слика 10: Графички приказ за BBD за три параметра (A,B,C) на три нивоа (132)

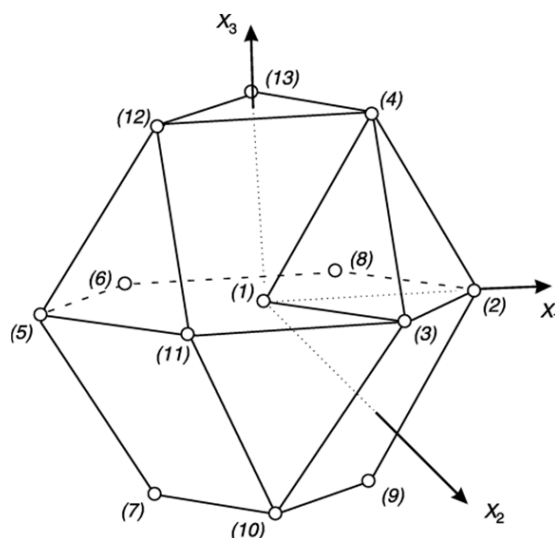
Централни композитни дизајн (CCD) (Слика 11) први су представили Бокс и Вилсон и састојао се од факторских тачака првог реда (2^k). Поред аксијалних тачака ($2K$) и централне тачке (p_0) омогућавају да се одреде параметри подешавања модела

другог реда. Број потребних експеримената за развој овог дизајна дефинисан је као $N = n_0 + 2K + 2^k$, гдје је K број параметара, а n_0 број централних тачака. У конструкцији модела другог реда, CCD представља алтернативни дизајн у поређењу са 3^k , јер је број експеримената смањен у поређењу са пуним факторским дизајном (133). Поред тога, овај дизајн је користан за хронолошке експерименте и има уграђен факторијални дизајн за разлику од BBD (128).



Слика 11: Графички приказ за CCD за три параметра (A, B, C) на три нивоа (132)

Делертов дизајн или првобитно назван „Унивофрмни дизајн љуске“ развијен је 1970. године и добија се из правилних k -димензионалних симплекса (правилних геометријских фигура са $k+1$ тјеменима) када заобилазе централну тачку која указује на оптималну област. За двије промјенљиве симплекс је једнакостранични троугао, за три промјенљиве, тетраедар, а за више од три промјенљиве, хиперполиедар (134). Шематски приказ овог дизајна дат је на Слици 12 (135). Иако његове матрице нису ротирајуће, овај модел пружа одређене предности, као што је потреба за малим бројем експерименталних тачака и висока ефикасност. Овај дизајн захтијева сљедећи број експеримената: $N = k^2 + k + cp$, при чему је k број фактора, а cp је број понављања централне тачке. Свака промјенљива се проучава на различитом броју нивоа. Интервали између нивоа представљају униформну расподелу и помјерање експерименталне матрице у другу експерименталну област може се постићи коришћењем претходних сусједних тачака. Овај дизајн се често користи у аналитичкој хемији (131).



Слика 12: Шематски приказ Делертовог дизајна (135)

Оптимални дизајни, D и I дизајни нису ортогонални као класични RSM дизајни. Главна предност је то што се могу користити за уклапање било које врсте модела (првог и другог реда, квадратног или кубног) или за било који истраживачки циљ попут скрининга или генерисања површине одзива. Поред тога, оптимални дизајни омогућују мањи број експерименталних испитивања него класични типови дизајна. D и I у оптималним дизајнима означавају детерминанту и интеграл. D је критеријум оптималности и максимизује детерминанту информационе матрице XX дизајна, док I је критеријум који смањује процијењену варијансу у простору дизајна (136).

4.3. Статистичка обрада резултата и валидација модела

Генерално, развијени математички модел статистички се тестира анализом варијансе (ANOVA), те су одређене карактеристичне p и F -вриједности свих коефицијената развијеног модела, као и модела у цјелини. Такође, одређена је и статистика фитовања путем одређивања коефицијента детерминације, прилагођеног коефицијента детерминације, те степена поузданости фитовања путем одређивања односа шума мјерења и варијације вриједности одзива. Поред наведеног развијени модел и фитовање података описани су и другим дијагностичким статистичким показатељима као што су дијаграми нормализованих остатака, *Box-Cox* дијаграми и дијаграми поређења стварних и моделом предвиђених вриједности.

4.4. Примјена методологије одзивних површина у процесима пиролизе пластике

RSM се такође веома успјешно користи у оптимизацији параметара у процесима пиролизе пластике.

Дута и аутори (137) су провели термичку пиролизу HDPE пластике у шаржном реактору и максималан принос уља који су добили је био 63,33%, на температури од 500°C. Такође помијешали су отпадну HDPE пластику са чистом пластиком и упоредили принос течног производа и оптимизовали су услове процеса помоћу RSM методе и централно композитног дизајна. Утврдили су да је утицај температуре на принос уља значајан и да би максималан принос течности (62%) био на температури од 482,63°C у односу 0,87 чисте и отпадне HDPE пластике.

Оптимизација три експериментална параметра (температура реакције, киселост модификованих катализатора и однос катализатора и пластике) ради максимизовања приноса течног производа пиролизе HDPE пластике постигнута је такође методом одзивних површина у раду (138). Оптимизоване вриједности експерименталних варијабли биле су за температуру реакције 450°C, за киселост катализатора 0,341 и однос катализатора и пластике 1:4, како би се постигао максималан принос течности од 78,7%. Добијени квадратни модел се добро уклапао у предвиђање одзива са високим коефицијентом детерминације R^2 (0,995). Течно гориво добијено каталитичком пиролизом отпадног HDPE-а у оптимизованом стању састојало се од угљоводоника из низа нафтних производа (C10–C25) са високом топлотном моћи (40,17 MJ/kg). RSM метода успјешно је примијењена за повећање приноса стирена у пиролизи. Направљена је полиномска једначина другог реда да би се описао процес пиролизе и идентификовали значајни фактори. Оптимални услови су пронађени у температурном опсегу 470–505 °C, опсегу протока гаса носача од 115–140 mL/min и брзини загријавања од 40 °C/min. Под таквим условима, 64,52% отпадног полистирена је регенерисано као стирен, што је 12% више од највећег пријављеног приноса за реакторе сличне величине (139).

Оптимизација три експериментална параметра (температура, вријеме реакције и почетни притисак азота) ради максимизовања приноса течности постигнута је помоћу RSM методе и у раду (140). Главни циљ овог рада био је предвиђање утицаја експерименталних услова на принос производа формираних пиролизом отпадних смјеса, коришћењем методологије површине одзива. Проучавана смјеса отпада

садржала је 10% бора, 10% отпадних гума и 80% рециклиране пластике, чије су главне компоненте биле PE, PP и полистирен PS. Факторијални дизајн експеримента коришћен је за оптимизацију времена реакције, температуре и почетног притиска како би се максимизовао принос и састав течних производа за проучавању смјесу отпада. Експериментални приноси течности уклопљени су у линеарни и модел другог реда методом најмањих квадрата са добром корелацијом и високом статистичком значајношћу. Према моделу, производња укупних пиролизитичких течности (укључујући оне добијене екстракцијом растварачем) је максимална када су коришћени следећи услови: температура реакције од 350 °C, вријеме реакције од 30 минута и почетни притисак од 0,2 МПа, што је довело до приноса течности од 91,3% (w/w). Максималан принос само декантираних течности (не узимајући у обзир оне добијене екстракцијом растварачем) је 54,9% на 426 °C, 28 минута и 0,2 МПа. Укупна производња течности под овим условима била је 79,1%.

Четири параметра, величина полистирена (2–6 mm), маса полистиренске сировине (250–750 g), температура реакције (350–500 °C) и вријеме задржавања (10–90 минута) за максимизовање одзива течног горива постигнутих кроз 30 серија експеримената коришћењем матрице централног композитног дизајна (CCD) били су предмет истраживања Селвагананти и сарадника (141). Истраживање је открило да су температура и вријеме реакције били најефикаснији параметри за максимизовање производње течног горива за испуњавање циља, а затим маса и величина полистирена (141).

Папуга и сарадници (142) су помоћу RSM-а развили математичке моделе који описују следеће ефекте: утицај масе улазне сировине, температуре реактора и времена на принос пиролизитичког уља добијеног пиролизом отпадног полипропилена. Истраживање је показало да постоји сложена интеракција између масе сировине, температуре и времена. Развијени мултилинеарни модел показао је да и температура и вријеме утичу на принос чврстог остатка. Због локалног прегријавања у средњем дијелу реактора долази до крековања испарљивих производа и повећања стварања некондензованих гасова, чиме долази до смањивања приноса течног производа.

5. МЕТОДОЛОГИЈА ИСТРАЖИВАЊА ПРОЦЕСА ПИРОЛИЗЕ ОТПАДНЕ ПЛАСТИКЕ

Опис експерименталног истраживања процеса пиролизе отпадне пластике и примјене RSM методологије у развоја математичког модела утицаја температуре и састава смјесе отпадне пластике на принос и квалите продуката пиролизе дат је у овом поглављу. Приказани методолошки приступ експерименталног истраживања обухвата опис узорака, опис реактора и технике пиролизе, те опис коришћених аналитичких методе и одговарајућих инструмената.

Методолошки процес експеримената обухвата сљедеће дијелове:

1. Опис материјала и припреме узорка;
2. Опис провођења експерименталног дијела истраживања примјеном технике пиролизе у реактору са фиксним слојем;
3. Опис коришћених метода за квантитативну и квалитативну анализу пиролитичког уља.

5.1. Материјал и припрема узорака

Као материјал за истраживања и оптимизацију процеса пиролизе у реактору са фиксним слојем користила се смјеса отпадне пластике. Користио се фиксан састав смјесе у којем се поједине врсте пластике налазе у међусобним масеним омјерима који приближно одговарају њиховим просјечним масеним омјерима у комуналном отпаду, а према доступним литературним подацима. Коришћен је сљедећи састав смјесе HDPE, LDPE и PP. С обзиром на расположиве литературне податке о удјелима PS у испитиваним смјесама са једне стране и релативним удјелима PS у комуналном отпаду израчунати су сљедећи удјели пластике, полипропилен (PP) 39%, полиетилен ниске густине (LDPE) 35% и полиетилен високе густине (HDPE) 26%, док је удио полистирена (PS) вариран у складу са одабраним моделом, као што је и приказано у Табели 12. У анализу се није укључивао поливинилхлорид (PVC) због присутности хлора и његових штетних испаравања током пиролизе.

Отпадна пластика за процесе пиролизе је прво опрана, потом осушена, а како би се избјегао утицај запрљаности односно присутних минералних и других нечистоћа између различитих узорака. Генерално, овај утицај је релативно мали, али ради добијања што поузданијих резултата и одговарајућег математичког модела, на овај

начин тај утицај се своди на минималну мјеру. Уситњена сировина се вагала на лабораторијској ваги (KERN PLJ 3500-2HM) и мијешала се у утврђеним односима прије самог експеримента.

У складу са литературним подацима о саставу комуналне отпадне пластике, одређен је фиксан састав пластичне смјесе коју чине PP, HDPE и LDPE. Приказ коришћених полимера може се видјети на Слици 13.



Слика 13: Приказ коришћених пластичних сировина* ауторски рад

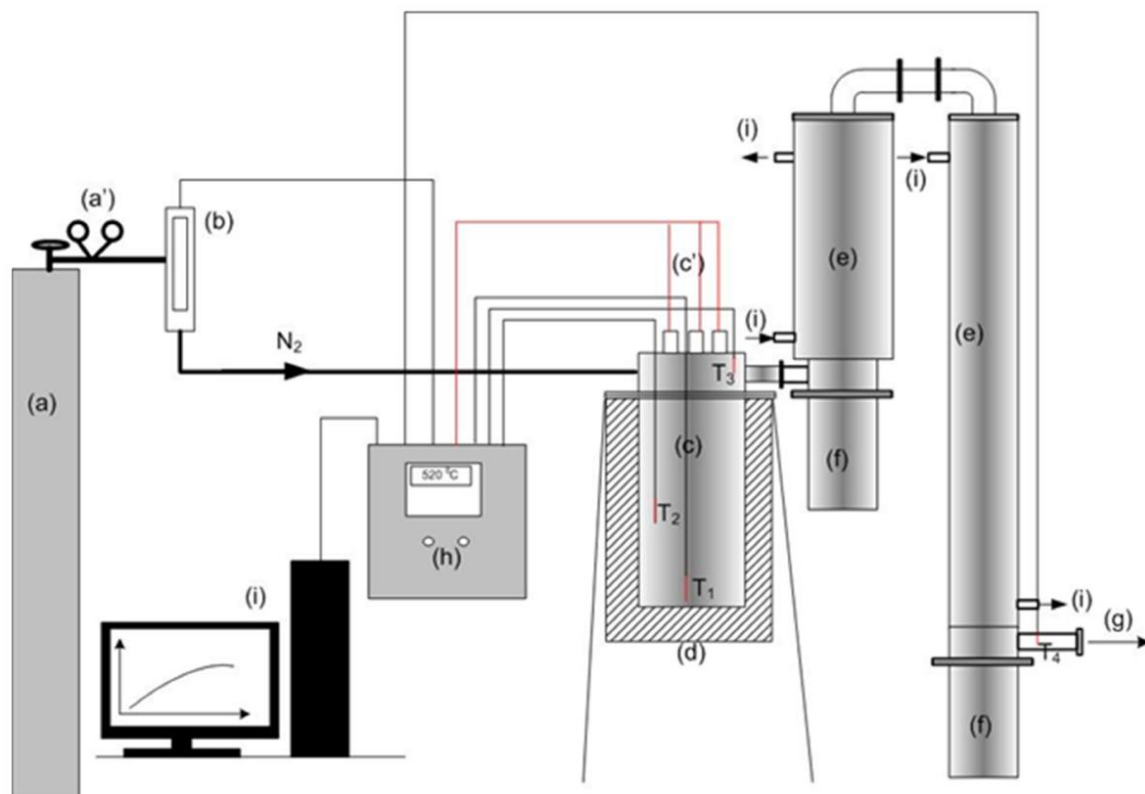
5.2. Експериментална истраживања - техника пиролизе у реактору с фиксним слојем

За потребе експеримента пиролизе користио се пиролитички реактор са фиксним слојем који је развијен на Технолошком факултету Универзитета у Бањој Луци. Методологија провођења процеса пиролизе у наведеном реактору (изведба, аутоматизација, начин пуњења и загријавања реактора, те контрола температуре и протока гаса носача у реактору), као и кондезација и узорковање продуката препозната је и описана у низу научних радова објављених у индексираним часописима (75,76,98,143).

Фиксни однос врста пластике у мјешавини је био сљедећи: полипропилен (PP) 39%, полиетилен ниске густине (LDPE) 35% и полиетилен високе густине (HDPE) 26%, док је удио полистирена (PS) вариран у складу са одабраним моделом.

За припрему узорака PP, LDPE, HDPE и PS коришћена је амбалажа од кућног отпада. Експерименти су изведени са укупном масом узорка од 100 g. Пиролиза је проведена у лабораторијском реактору са фиксним слојем на Технолошком универзитету у Бањој Луци (Босна и Херцеговина) – Слика 14.

Реактор има облик вертикалног цилиндра (101,6 x 2 mm). Реакторски суд садржи дно или тијело и поклопац или горње тијело, са прирубничким спојем у облику боце са заптивкама. Тијело реактора је високо 200 mm и одвојено је од горњег дијела. Такође служи и као систем за дозирање. Други цилиндар је повезан са тијелом реактора са горње стране. То је поклопац укупне дужине 40 mm. Такође носи три термоелемента типа К и три цијеви од нехрђајућег челика (A304), у којима су смјештени електрични кертриџ гријачи (укупне снаге 3 x 350 W). Када је поклопац повезан са тијелом реактора, електрични гријачи и термоелементи постављају се у тијело реактора. Гријачи се протежу до дна реактора, а термоелементи су распоређени у тијелу реактора на различитим висинама. Термоелемент T1 је постављен 7 mm од дна реактора, док су термоелемент T2 и T3 на 90 mm, односно 220 mm од дна реактора. Реактор је направљен од нехрђајућег челика, а на спољашњи зид реактора нанесен је слој камене вуне дебљине 3 cm.



Слика 13: Блок шема коришћеног рекатора са фиксним слојем

Регулација рада гријача, тј. контрола температуре, проведена је помоћу CelciuX контролера температуре (EJ1N-TC4A-QQ), произвођача OMRON Corporation (Кјото, Јапан), након подешавања PID (пропорционални-интегрални-диференцијални регулатор) константи. Протоци инертног гаса мјерени су помоћу мјерача масеног протока, Bronkhorst High-Tech B.V., модел MASS-VIEW MV-304 (Ruurlo, Холандија), који има додатну могућност финог подешавања протока и покрива опсеге мјерења између 40 и 20 000 mL/min. Као гас носач коришћен је азот чистоће 99,99 %. Као што је у раду Папуге и сарадника (144) описано, инертизација система се одвија са горње стране рекатора и на овај начин се максимизује принос течних производа.

Папуга је у научној монографији „Термохемијски процеси, пиролиза и биогорива“ (145) детаљно описао кораке припреме и самог одвијања експеримента.

Припремљен и изваган узорак се смјешта у реакциону посуду (c), након чега се на сам руб посуде стави бртва са слојем графитне масти, те се посуда учвршћује на поклопац посуде уз помоћ вијака. Након овога, ставља се изолациони слој (d) на вањске стијенке реактора. У систем се путем редукционог вентила (a') пушта инертни

гас, азот, који уједно успоставља инертну атмосферу и дјелује као гас носач. Помоћу мјерача-регулатора протока (b) подешава се проток гаса од 100 mL/min, па се након 10 минута може очекивати да је успостављена инертна атмосфера. Након овога врши се фино подешавање протока гаса, те се из одговарајућих вентила пушта расхладна вода у систем кондензације (e). Уз помоћ рачунара (i), а коришћењем одговарајућег програмског пакета даје се информација систему аутоматизације и регулације (h) да укључи систем гријача (c'), те се врши загријавање реакционе смјесе. У тијелу реактора (c) смјештена су три гријача, а њиховим радом се може управљати уз помоћ било које од инсталираних термосонди уз претходно програмирање температурног регулатора (145).

Након постизања претходно задане температуре, а у складу са одговарајућим параметрима примијењене PID регулације, мјери се вријеме које сировина проведе на заданој температури, те дато вријеме представља температуру реакције. Након заданог времена, искључује се систем регулације, скида се изолациони слој око реактора како би се реактор брже охладио. Након што температура у реактору спадне на температуру испод 100 °C, реакциона посуда се одваја од реактора, након чега се иста мјери и израчунава се маса чврстог остатка, као разлика масе посуде. Такође, одваја се и посуда за прихват кондензата, те се и она важе, односно одређује се маса кондензабилних производа. Сви резултати који се односе на масу кондензабилних продуката представљају сумарну масу кондензата из двије посуде за прихват кондензата као и дио масе кондензованих продуката са унутрашњих стијенки кондензатора, а који се добија пажљивим чишћењем унутрашњости и вагањем скинутог кондензата (145).

5.3. Квантитативна и квалитативна анализа продуката

Принос течне фазе, пиролизног уља, одређен је мјерењем масе производа добијених након њиховог сакупљања у систему за сепарацију. Мањи дио производа који је остао у унутрашњим зидовима система за кондензацију такође је сакупљен и измјерен и представљен заједно са масом течне фазе из система за сепарацију. Систем за кондензацију је предимензионисан да би се обезбиједила потпуна кондензација и састоји се од два двоцијевна измјењивача топлоте. Чврсти остатак, тј. пиролизни угаљ

или чађ, одређен је мјерењем масе остатка, који се налази у реактору након завршетка реакције и процеса хлађења. Принос гасовите фазе одређен је материјалним билансом, израчунатим као разлика између масе сировине и суме масе течне фазе и масе чврстог остатка. Сви узорци, као и производи, мјерени су на лабораторијској ваги KERN PLJ 3500-2NM.

Квалитативна анализа пиролитичког уља проведена је на гасном хроматографу са детектором јонизације пламена (GC-FID) на уређају Perkin Elmer Clarus 680 GC-FID, примјеном методе ASTM D2887 (Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography), на Технолошком факултету, Универзитета у Бањој Луци. Поред тога, урађена је и квантитативна анализа инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом, на Хемијско-технолошком факултету, Свеучилишта у Сплиту.

5.3.1. Метода гасне хроматографије (GC-FID)

Симулирана дестилација представља стандардизовану аналитичку технику за одређивање расподјеле испарљивости сложених угљоводоника на основу њихових тачака кључања. У овом раду симулирана дестилација проведена је у складу са одговарајућом ASTM методом – ASTM D2887. Расподјела опсега кључања нафтних фракција пружа увид у састав сировина и производа у процесима прераде нафте. За одређивање тачке кључања, могу се користити методе физичке и симулиране дестилације. Метода физичке дестилације је дуготрајна и захтјевна, док симулирана дестилација омогућава брзо и прецизно одређивање дистрибуције тачака кључања. Ова метода је широко заступљена у рафинеријама и намијењена је за анализу нафтних деривата са крајњом тачком кључања до 538 °C (146). ASTM метода заснива се на корелацији времена задржавања појединих компоненти са њиховим нормалним тачкама кључања, при чему се калибрација врши помоћу стандарда познатих тачака кључања. На овај начин омогућава се добијање дестилационе криве у функцији процента испарења узорка (147). На основу добијених кривих, производи процеса разградње су подијељени на фракције у дефинисаним интервалима температуре, који одговарају фракцијама бензина, керозина, дизела и лож уља. Подјела на фракције омогућила је квантитативно одређивање приноса сваке фракције, а које су касније искоришћене као одзивне промјенљиве у оквиру методе одзивних површина.

Симулирана дестилација је проведена примјеном гасне хроматографије у складу са ASTM D2887 методом. Анализа је изведена на неполярној капиларној колони Restek MTX1 слједећих димензија 30 m x 0,53 mm, 0,9 μ m, уз FID детекцију. Инјекција узорка је извршена на температури инјектора од 320 °C, док је температура детектора износила 320 °C. Азот је коришћен као гас носач, при константном протоку од 3 mL/min. Температурни програм обухватао је почетну температуру од 35 °C (2 min), температуру загријавања од 12 °C/min до 320 °C, уз задржавање на крајњој температури у трајању од 2 минуте. Параметри анализе представљени су у Табели 4.

Табела 4: Параметри симулиране дестилације

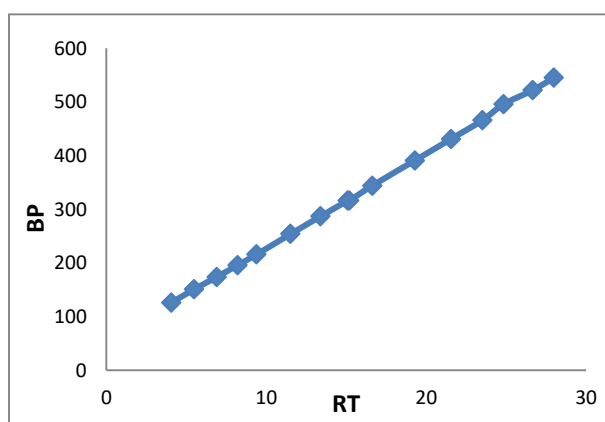
Колона	Restek MTX1, 30 m $\times$ 0,53 mm, 0,9 μ m
Инјекциони волумен	0,5 μ L
Температура инјектора	320°C
Температура детектора (FID)	320°C
Проток H ₂	45 mL/min
Проток ваздуха	450 mL/min
Проток гаса носача (N ₂)	3 mL/min
Температурни режим	35°C – 2min, 12°C /min - 320 °C (2 min) - Σ 27,75 min

5.3.2. Калибрација система и одређивање ретенционог времена и тачке кључања

За калибрацију система (Табела 5) коришћен је стандардни референтни гасни уљани узорак, који је анализиран у неразблаженом облику и у више разблажења у CS₂ (9:1, 4:1, 1:1, 1:4 и 1:9). Ретенциона времена за лаке n-алкане (C5-C7) одеђена су експериментално појединачним инјектовањем одговарајућих стандарда, док су за опсег C8-C36 коришћени литературни подаци. Пикови који одговарају компонентама изнад C36 нису били јасно раздвојени и обрађени су сумарно. Калибрација је проведена у опсегу од IBP (*initial boiling point*) до FBP (*final boiling point*), што је у складу са ASTM препорукама.

Табела 5: Калибрација система

	RT	BP
C5	2.15	36
C6	2.44	69
C7	3.01	98
C8	4.052	126
C9	5.473	151
C10	6.901	174
C11	8.202	196
C12	9.387	216
C14	11.513	254
C16	13.394	287
C18	15.091	316
C18	15.193	316
C20	16.623	344
C24	19.289	391
C28	21.552	431
C32	23.52	466
C36	24.851	496
C40	26.6712	522
C44	27.9759	545



Слика 14: Калибрациона крива

Тачност примијењене методе провјерена је и анализом референтног узорка гасног уља, за који си у ASTM D2887 стандарду дефинисане референтне вриједности кључних дестилационих тачака заједно са дозвољеним одступањима (Табела 6). Добијене вриједности налазе се унутар прописаних толеранција, чиме се потврђује исправност калибрације и адекватност хроматографских услова.

Табела 6: Поређење експериментално добијених дестилационих тачака референтног гасног уља са дозвољеним одступањима

				ASTM D2887 values	
	RT	BP(°C)	difference	allowable difference	BP(°C)
IBP	3.447	109.7	4.3	7.5	114
5	5.462	150.8	0.2	3.8	151
10	6.884	173.7	1.3	4.1	175
15	8.343	198.4	0.6	4.5	199
20	10.08	228.4	-1.4	4.9	227
25	11.277	249.8	-1.8	4.8	248
30	12.333	268.4	-2.4	4.8	266
35	13.082	281.5	-0.5	4.8	281
40	13.825	294.4	0.6	4.3	295
45	14.455	305.1	-0.1	4.3	305
50	15.058	315.4	0.6	4.3	316
55	15.617	325.6	-0.6	4.3	325
60	16.187	336.0	0.0	4.3	336
65	16.737	346.1	-0.1	4.3	346
70	17.295	355.8	1.2	4.3	357
75	17.978	367.9	2.1	4.3	370
80	18.744	381.4	1.6	4.3	383
85	19.484	394.4	1.6	4.3	396
90	20.281	408.5	2.5	4.3	411
95	21.31	426.7	4.3	5.0	431
FBP	23.513	465.8	2.2	11.8	468

За сваки анализирани узорак конструисана је дестилациона крива на основу података добијених симулираном дестилацијом. Калибрациона зависност између времена ретенције и тачке кључања (RT - BP) добијена је анализом референтног стандарда и коришћена је за прерачунавање хроматографских сигнала у температурни

домен. Имајући у виду да су ретенциона времена дефинисана на основу калибрационог стандарда, одговарајуће вриједности тачака кључања остају исте.

За прерачунавање ретенционог времена у нормалну тачку кључања коришћена је калибрациона зависност добијена анализом референтног стандарда, при чему је успостављена линеарна зависност између ретенционог времена (RT) и тачке кључања (BP), описана једначином:

$$BP = 18,358 * RT + 37,393 \quad (5)$$

Ова је једначина примијењена на све анализиране узорке, тј. вриједности тачке кључања су одређене искључиво на основу ретенционог времена дефинисаног калибрационом кривом. Имајући у виду да је однос ретенционог времена и тачке кључања успостављен на основу стандарда и независан је од састава узорка, израчунате вриједности BP су биле исте за све узорке, док су се разликовали масени удјели испарене фракције.

Дестилационе криве урађене су за све узорке и конструисане су повезивањем масеног процента испарене фракције добијеног експериментално са прорачунатим вриједностима тачке кључања. Поред тога, дефинисане су и карактеристичне температуре при којима се дестилује 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95 и 100% узрока (T_x), а које су израчунате интерполацијом зависности између температуре и масеног процента испарене фракције и укључене су у дестилациону криву. Дестилационе криве конструисане за сваки експериментални услов, а њихов приказ се може погледати у Прилогу рада, јер је циљ анализе био квантификација фракцијских удјела и њихово статистичко моделовање.

Због класификације производа по фракцијама, одређени су масени удјели који се дестилују при карактеристичним температурама, 150 °C, 250 °C, 360 °C и преко 360 °C. Ови подаци су добијени интерполацијом масеног процента испарене фракције у функцији температуре (148,149), чиме је омогућена подјела продуката на фракције које одговарају нафтној/бензинској фракцији (<150 °C), керозинској фракцији (150-250 °C), дизелској фракцији (250-360 °C) и тешкој фракцији (>360 °C).

5.3.3. Метода инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (FTIR)

Као што је већ наведено, испитивање узорка методом инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (FTIR) обављено је на Хемијско-технолошком факултету, Свеучилишта у Сплиту.

За ово истраживање урађена је FTIR анализа за три узорка, за узорак централне тачке (експеримент 2), за смјесу пластике (HDPE, LDPE и PP) без присуства PS (експеримент 6), као и за узорак чистог PS (експеримент 14).

Техника инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом развијена је као алат за истовремено одређивање органских компоненти, укључујући хемијске везе, као и органски садржај. Ова врста анализе може се користити за карактеризацију узорка у облику течности, раствора, паста, прахова, филмова, влакана и гасова, док је сама анализа карактеризације прилично брза и прецизна (150).

У поступку FTIR анализе, узорци се подвргавају контакту са инфрацрвеним (ИЦ) зрачењем. ИЦ зрачење затим утиче на атомске вибрације молекула у узорку, што резултује специфичном апсорпцијом и/или преносом енергије. Ово чини FTIR корисним за одређивање специфичних молекуларних вибрација садржаних у узорку (150). Табела 7 представља теоријске вриједности фреквенције пиролизата.

Табела 7: Теоријске вриједности фреквенција пиролизата (150–153)

Материјал	Таласна дужина (cm^{-1})	Вибрациона трака
Полиетилен и полипропилен	2915 и 2847	Снажна CH_2 истезања
	1470 и 1460	CH_2 и CH_3 савијање
	1376	CH_3 истезање (типично за PP)
	1167 и 973	Разна CH_3 , CH_2 и C-H савијања изван равни, C-C истезање (типично за PP)
	718	Вибрација (котрљајућа, типична за дугачке CH_2 ланце), карактеристично за кристалне PE
Полистирен	3060 и 3025	Ароматска C-H истезања
	1600, 1492 и 1452	Вибрације ароматског прстена
	750 и 696	Снажни сигнали аромата
Незасићене везе	1640-1650	C=C истезање, алкени
	888	Винилиденске групе (типично за пиролизу PP)
	910 и 990	Винилне групе (типично за пиролизу PE)
Онечишћења	1720-1740	Карбонилна C=O група, указује на PET или оксидацију отпада
	1270	C-O истезања (типична за PET)
	600-700	C-Cl (типично за PVC)

Анализа је проведена на уређају Spectrum Two, произвођача Perkin-Elmer, USA. Коришћена је универзална ослабљена топлотна рефлексија Фуријеве трансформације (UATR), у подручју таласних дужина $4000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$. За ова мјерења коришћен је дијамантни кристал. Сваки узорак је снимљен 20 пута, а анализирани спектри представљају њихове средње вриједности.

Прво је урађена корекција ATR спектра, на трансмисијским спектрима. Затим су спектри пребачени у апсорпцију (A). Корекцијом базне линије елиминише се закривљеност и нагнутост базне линије која се може појавити због распршивања зрака или контакта са кристалом. Потом, извршена је нормализација спектра, у којој је нормализовано на 1.0 апсорпције, док је аутоматски подешено уклањање атмосферских утицаја и шума CO_2 (око 2350 cm^{-1}) и водене паре (изнад 3000 cm^{-1} и око 1600 cm^{-1}).

Поред тога, урађени су и прорачуни за индекс ароматичности и индекс незасићености.

Индекс ароматичности се рачуна као однос површина карактеристичних пикова на 696 cm^{-1} (ароматски прстен) и пикова на $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ (алифатична област) (154). Ове површине приказане су као вриједности *Area 3* и *Area 1* на сликама, а вриједности се налазе у табели испод спектра. У табели 8 налазе се вриједности и објашњења за индексе ароматичности.

$$\text{Индекс ароматичности } (I_{Ar}) = \frac{\text{Area 3}}{\text{Area 1}} \quad (6)$$

Табела 8: Вриједности индекса ароматичности

$I_{Ar} < 0,01$	Занемариво	Присутни су чисти олефини (PP, PE), аромати су присутни само као нечистоће
$I_{Ar} 0,01 - 0,10$	Ниска ароматичност	Мијешани комунални отпад с ниским удјелом PS или почетни продукти термичке ароматизације
$I_{Ar} 0,10 - 0,50$	Значајна ароматичност	Присутне су значајне количине PS или продукти високотемпературне пиролизе (температура $> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$)
$I_{Ar} > 0,50$	Висока ароматичност	Доминантно ароматични продукти

Индекс незасићености рачуна се као однос површина карактеристичних пикова на око 1640 cm^{-1} (алкенске $\text{C}=\text{C}$ везе) у односу на референтну алифатичну област пикова $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$.

$$\text{Индекс незасићености } (I_{C=C}) = \frac{\text{Area 2}}{\text{Area 1}} \quad (7)$$

Индекс незасићености је маркер који прати настанак двоструких веза, који настаје услед кидања полимерних ланаца. Табела 9 представља вриједности индекса незасићености.

Табела 9: Вриједности индекса незасићености

$I_{C=C} < 0,01$	Стабилна матрица	Преовладавају засићени угљоводоници (парафински воскови), ниска разградња
$I_{C=C} 0,01 - 0,05$	Умјерена незасићеност	Стандарни течни производи пиролизе уља, указује на стабилан процес разградње на температурама између 400 и 500 °C
$I_{C=C} > 0,50$	Висока незасићеност	Интензивно термичко или каталитичко крековање, висок удио алкена/олефина који су реактивнији и указују на лакше фракције горива.

5.4. RSM методологија у дизајну експеримента и анализи резултата

За развој математичког модела описа утицаја процесних параметара на пиролизу смјесе отпадне пластике, те оптимизацију процеса користи се методологија одзивних површина (RSM) описана у низу научних радова (115,116,155–160). Дизајн експеримента, развој и процјена математичких модела извршени су коришћењем методологије одзивних површина *I-оптималног* дизајна, уз подршку софтвера *Design Expert 11 (Stat-Ease, Inc., Minneapolis, MN, USA)*. Као независне промјенљиве изабране су температура и масени удио PS у смјеси отпадне пластике, а као зависне промјенљиве (одзиви) посматрани су приноси, односно масе, пиролизитичког уља, остатака у реактору и садржаја карактеристичног продукта или групе продуката у пиролизитичком уљу, који су се претходно детектовалии квалитативном и квантитативном анализом, односно принос дизелске, бензинске, керозинске фракције и фракције лож уља.

Ова фаза истраживања одвијала се у неколико корака:

- Дизајн експеримента који укључује одређивање нивоа вриједности усвојених независних промјенљивих, избор експерименталног дизајна (FFD, BBD, CCD, *D-Optimal design*, IOD и др.) и провођење одговарајућих експеримената према усвојеном дизајну.
- Фитовање добијених експерименталних података, тј. измјерених вриједности одзива у одговарајуће регресионе једначине.

- Избор најбоље уклапајуће једначине и развој дијаграма одзивних површина и контурних графика, као функција одзива.
- Дефинисање критеријума оптимизације развијеног математичког модела, тј. усвојене једначине.
- Оптимизација развијеног модела, односно избор оптималних вриједности независних промјенљивих за добијање одговарајућег одзива, а према претходно усвојеним критеријумима оптимизације.
- За дизајн експеримента, развој и статистичку оцјену математичког модела, као и оптимизацију утицаја независних на зависне промјенљиве користио се лиценцирани софтвер Design Expert 11 (Stat-Ease, Inc.).

5.4.1. Избор дизајна експеримента

Као независне промјенљиве изабране су следеће величине: масени удио фиксне смјесе PE/PP (фактор А) масени удио PS (фактор В) и температура реактора (фактор С). Као зависне промјенљиве посматрани су приноси, односно масе: пиролизичког уља (одзив R1), гаса (одзив R2), као и садржај следећих група продуката у пиролизичком уљу: бензин (одзив R3), керозин (одзив R4), дизел (одзив R5) и лож уље (одзив R6).

Табела 10 представља процесне факторе и закон кодирања.

Табела 10: Закон кодирања фактора А (масени удио PE/PP), В (масени удио PS) и С (температура)

Компонента	Назив	Јед.	Мин.	Макс.	Код мин. вр.	Код макс. вр.	Средња вр.	Ст. дев.
А	PE/PP	%	0.50	0.94	+0 ↔ 0.50	+1 ↔ 0.94	0.7131	0.1630
В	PS	%	0.06	0.5	+0 ↔ 0.06	+1 ↔ 0.5	0.2869	0.1630
С	Температура	°C	450.00	490.00	-1 ↔ 450.00	+1 ↔ 490.00	469.38	14.82

Из Табеле 11 види се да су према изабраном дизајну експеримента анализирани и линеарни и квадратни модели утицаја процесних параметара, тј. независно промјенљивих, А, В и С на изабране одзиве, тј. зависно промјенљиве. Такође се види да су анализирани и вриједности аритметичких средина обављених мјерења, за случај

одсуства довољно значајног модела, односно евентуалну бољу апроксимацију добијених резултата.

Табела 11: Одзиви или зависно промјенљиве

Одзив	Назив	Јед.	Бр. експ.	Анализа	Мин.	Макс.	Ср. вр.	Ст. дев.	Однос	Трансформација	Модел
R1	Уље	%	16	Polynomial	85.51	91.14	88.31	1.66	1.07	None	Linear x Mean
R2	Гас	%	16	Polynomial	6.61	11.24	8.95	1.58	1.70	None	Linear x Mean
R3	Бензин	%	16	Polynomial	31.5	66.09	50.39	10.76	2.10	None	Reduced Linear x Linear
R4	Керозин	%	16	Polynomial	7.85	21.9	13.67	4.24	2.79	None	RLin x Quad
R5	Дизел		16	Polynomial	14.94	26.17	19.66	3.55	1.75	None	Linear x Mean
R6	Лож уље		16	Polynomial	11.12	24.11	16.28	4.26	2.17	None	Quad x Mean

Табела 12 приказује дизајн експеримента са одговарајућим резултатима мјерења одзива. Према коришћеном експерименталном дизајну, проведено је укупно 16 експеримената (тачака дизајна), тј. три понављања централне тачке (470 °C, 100 g, 90 мин) и 13 факторијалних тачака. Студије су показале да је *I-оптимални дизајн* примјенљив за експерименте оптимизације смјесе и процесних параметара, јер његов алгоритам бира експерименталне циклусе који минимизирају просјечну варијансу предвиђања кроз експериментални регион у простору дизајна (161).

Табела 12: Дизајн експеримента (I-оптимални дизајн)

	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Р.б.	A:PE/PP	B:PS	C: Температура	Уље	Гас	Бензин	Керозин	Дизел	Лож уље
	%	%	°C	%	%	%	%		
1	0.72	0.28	490	88.24	8.96	56.96	12.03	17.11	13.90
2	0.94	0.06	470	85.51	11.24	31.5	21.9	24.54	22.06
3	0.72	0.28	450	89.19	8.69	46.15	12.15	26.17	15.53
4	0.72	0.28	490	88.14	7.65	53.52	13.36	17.84	15.28
5	0.72	0.28	470	88.02	9.52	53.38	16.17	17.88	12.57
6	0.50	0.50	490	89.67	7.24	66.09	7.85	14.94	11.12
7	0.94	0.06	490	87.59	10.07	33.09	19.54	23.26	24.11
8	0.50	0.50	470	90.4	6.61	60.61	9.53	15.73	14.13
9	0.50	0.50	450	89.22	7.88	61.44	9.08	16.86	12.61
10	0.50	0.50	470	91.14	6.63	60.74	10.10	16.85	12.32
11	0.94	0.06	470	85.61	11.17	35.32	20.60	22.54	21.54
12	0.72	0.28	450	89.14	8.64	47.4	15.07	20.62	16.91
13	0.94	0.06	450	87.44	10.61	41.57	10.92	23.64	23.88
14	0.72	0.28	470	86.59	10.94	50.81	15.13	19.11	14.96
15	0.72	0.28	470	86.93	9.72	47.39	14.88	21.56	16.17
16	0.61	0.39	460	90.12	7.60	60.31	10.39	15.9	13.41

Графички приказ дизајна експеримента дат је на Слици 16.

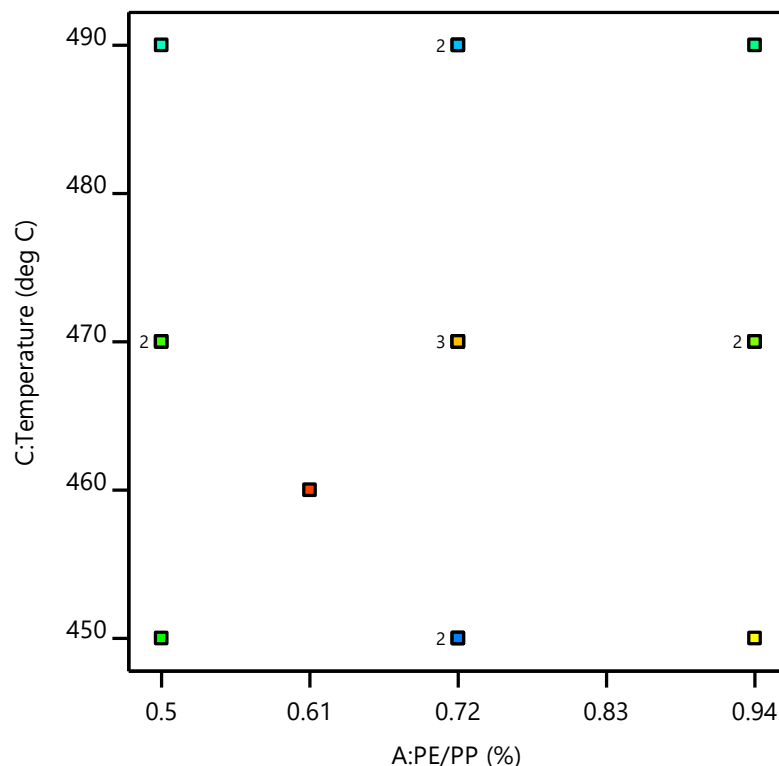
Design-Expert® Software

Correlation: 0.028

Color points by

Run

1 16



Слика 15: Графички приказ дизајна експеримента *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

5.4.2. Статистичко вредновање изабраног дизајна експеримента

Да би се утврдила прикладност дизајна који укључује компоненте смјесе, користе се метрике засноване на предвиђању, као што је статистика удјела простора дизајна (FDS). FDS графикон (Слика 17) користан је за израчунавање запремине простора дизајна са варијансом предвиђања једнаком или мањом од одређене вриједности. Однос ове прилагођене запремине према укупној запремини је удио простора дизајна. Површина одзива је нацртана предвиђањем средњег исхода као функције улаза у региону експериментисања (162).

Design-Expert® Software

Std Err Mean

Minimum: 0.420

Average: 0.542

Maximum: 1.000

Constrained

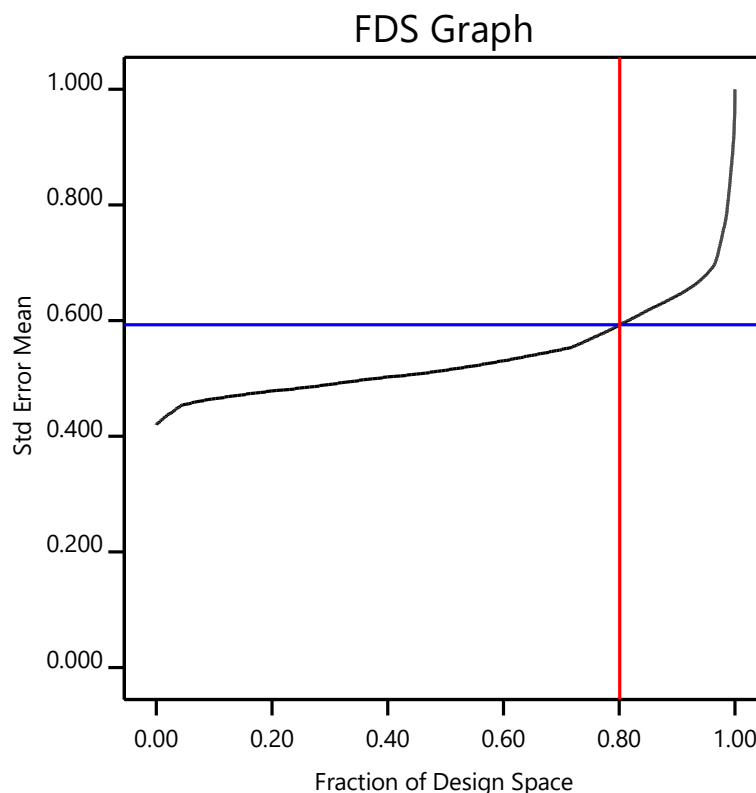
Points = 150000

$t(0.05/2,7) = 2.36462$

$d = 1.40179, s = 1$

FDS = 0.80

Std Err Mean = 0.593



Слика 16: FDS графикон *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

Прилагођени квадратни $\times$ линеарни модел у којем су чланови А, В и С и интеракције: АВ, АС, ВС, АВС, AC^2 , BC^2 и ABC^2 процијењени помоћу статистике FDS-а, открио је да је 80% пројектованог простора испод стандардне средње вриједности грешке од 0,593, што је релативно ниско, тј. задовољавајућа је вриједност.

Уцртавањем стандардне грешке дизајна и различитих вриједности модела за А, В и С, може се видјети да су за стандардне грешке модела највише одговорни процесни фактори са рубних подручја дизајна, односно у подручјима крајњих температура 450 и 490 °С и крајњих вриједности изабраних смјеса (50%-0% и 94%-6%) (Слика 18).

Design-Expert® Software

Component Coding: Actual

Factor Coding: Actual

Std Error of Design

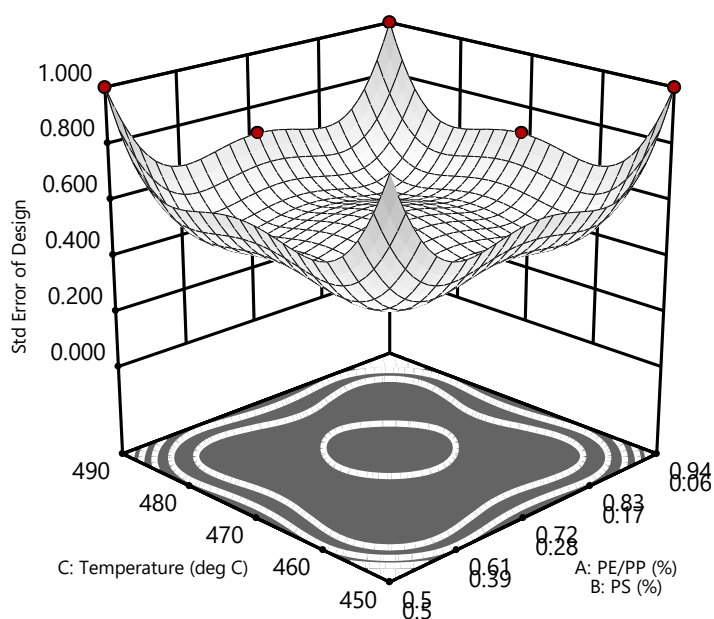
Std Error Shading

0.500 1.500

X1 = A: PE/PP

X2 = B: PS

X3 = C: Temperature



Слика 17: 3D приказ стандардне грешке дизајна *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

Стандардне грешке треба да буду сличне једна другој. Ниже стандардне грешке су боље. Генерално стандардне грешке су ниске, ипак поједини чланови модела показују значајна одступања, па су с обзиром на ово из већине анализа искључени чланови АВ, АВС и АВС².

Идеална вриједност VIF-а је 1,0. VIF-ови изнад 10 су разлог за забринутост. VIF-ови изнад 100 су разлог за одбацивање дизајна, што указује да су коефицијенти лоше процијењени због мултиколинеарности. Анализирани чланови модела показују добре VIF вриједности. Идеалан R_i^2 је 0,0. Висок R_i^2 значи да су чланови међусобно корелирани, што може довести до лоших модела. Анализирани чланови модела показују добре R_i^2 вриједности (Табела 13).

Табела 13: Анализирани чланови модела и њихова значајност

	Standard Error*	VIF	R _i ²
A	0.7058	2.89576	0.6547
B	0.6955	3.05374	0.6725
AB	3.01	4.28865	0.7668
AC	0.7065	1.50539	0.3357
BC	0.7020	1.54765	0.3539
ABC	2.82	2.05703	0.5139
AC ²	0.9996	3.0015	0.6668
BC ²	0.9964	3.01325	0.6681
ABC ²	4.14	4.33178	0.7691

За дизајн смјеса, сума удјела свих компонената мора имати вриједност једнаку 1. Ово је ограничење за систем и узрокује постојање мултиколинеарности (Табела 14).

Табела 14: Ограничења система

Доња граница		Ограничење		Горња граница
0.500	≤	A:PE/PP	≤	0.940
0.060	≤	B:PS	≤	0.500
		A+B	=	1.000

6. РЕЗУЛТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИХ ИСТРАЖИВАЊА

У овом поглављу приказани су квантитативни и квалитативни резултати експерименталних истраживања.

6.1. Принос продуката пиролизе

Као што је већ објашњено, принос течне фазе, тј. пиролитичког уља одређен је мјерењем масе добијених производа након њиховог прикупљања у систему сепарације. Мањи дио производа који је заостао у систему кондензације, такође је прикупљен и измјерен, те представљен заједно са масом течне фазе из система сепарације. Чврсти остатак одређен је мјерењем масе која остане у реактору наконведеног процеса пиролизе и хлађења. Принос гасне фазе одређен је из материјалног биланса као разлика масе сировине и суме масе течне фазе и масе чврстог остатка.

У Табели 15 представљени су квантитативни резултати експеримената, односно приноси течних, гасовитих и чврстих продуката, а према изабраном дизајну експеримента. Поред 16 експеримената који су представљени у дизајну експеримента (Табела 12), урађена су и три додатна експеримента (под редним бројем 6, 14 и 19). У експерименту број 6, вршена је пиролиза саме смјесе HDPE, LDPE и PP, док је у експерименту 14 пиролизован само PS. Експеримент 19 је понављање централне тачке, односно пиролиза 72% смјесе HDPE, LDPE и PP и 28% PS.

Табела 15: Квантитативни резултати експеримента

Број експеримента	Пиролитичко уље (g)	Гасовити производи (g)	Чврсти остатак (g)
1	88,02	9,52	2,46
2	86,59	10,94	2,47
3	90,40	6,61	2,99
4	85,51	11,24	3,25
5	86,93	9,72	3,35
6	85,86	11,63	2,51
7	89,19	8,69	2,12
8	88,14	7,65	4,21
9	89,67	7,24	3,09
10	88,24	8,96	2,80
11	85,61	11,17	3,22

12	89,22	7,88	2,90
13	87,59	10,07	2,34
14	94,86	2,87	2,27
15	91,14	6,63	2,23
16	87,44	10,61	1,95
17	90,12	7,60	2,28
18	89,14	8,64	2,22
19	89,93	8,71	1,36

У зависности од нечистоћа и примјеса у самом материјалу узорка, принос чврстог остатка је апроксимиран аритметичком средином уз одговарајућу стандардну девијацију. Битно је напоменути да је потпуна конверзија остварена у свим експериментима, а да је маса чврстог остатка прилично иста кроз све експерименте.

Аритметичка средина чврстог остатка из свих експеримената је $2,66 \text{ g} \pm 0,58 \text{ g}$.

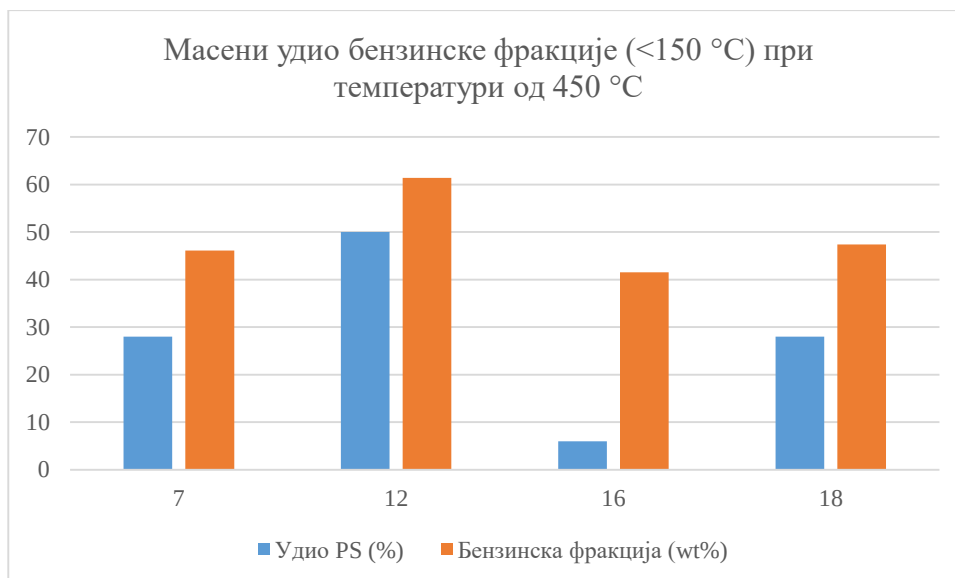
6.2. Резултати гасне хроматографије пиролитичких уља

Принос бензинске фракције

Приноси (масени удјели) бензинске фракције по температурама експеримента су дати у табелама 16-19, као и на сликама 19-22.

Табела 16: Масени удио бензинске фракције ($<150 \text{ }^{\circ}\text{C}$) при температури од $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$

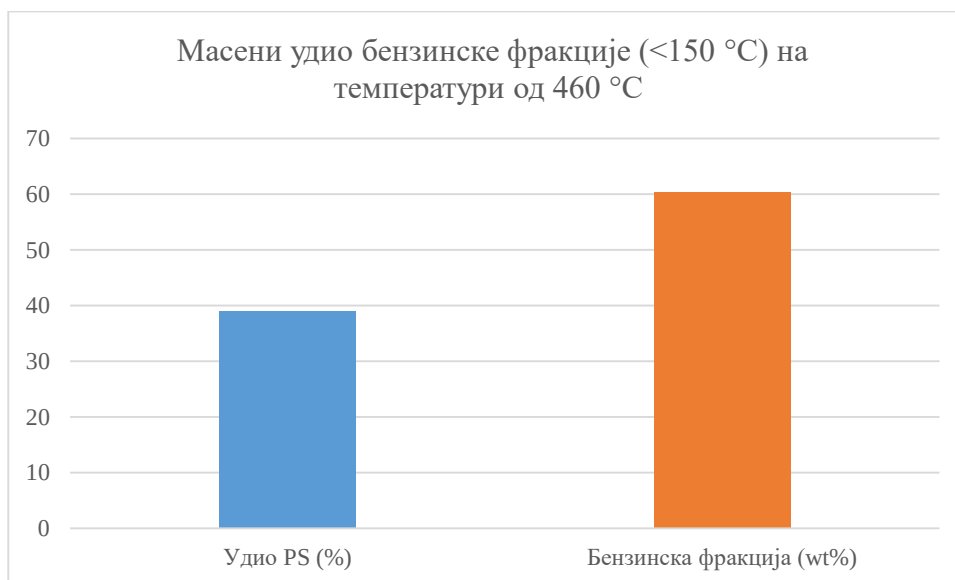
Број експеримента	Удио PS (%)	Удио смјесе (%)	Бензинска фракција (wt%)
7	28	72	46,15
12	50	50	61,44
16	6	94	41,57
18	28	72	47,40



Слика 18: Масени удео бензинске фракције (<150 °C) при температури од 450 °C

Табела 17: Масени удио бензинске фракције (<150 °C) на температури од 460 °C

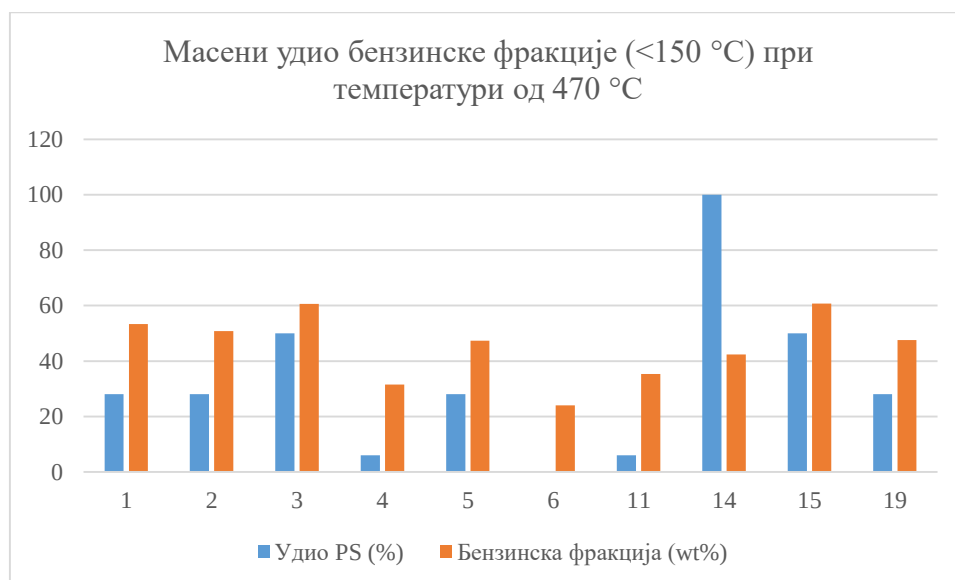
Број експеримента	Удио PS (%)	Удио смјесе (%)	Бензинска фракција (wt%)
17	39	61	60,31



Слика 19: Масени удио бензинске фракције (<150 °C) на температури од 460 °C

Табела 18: Масени удио бензинске фракције (<150 °C) при температури од 470 °C

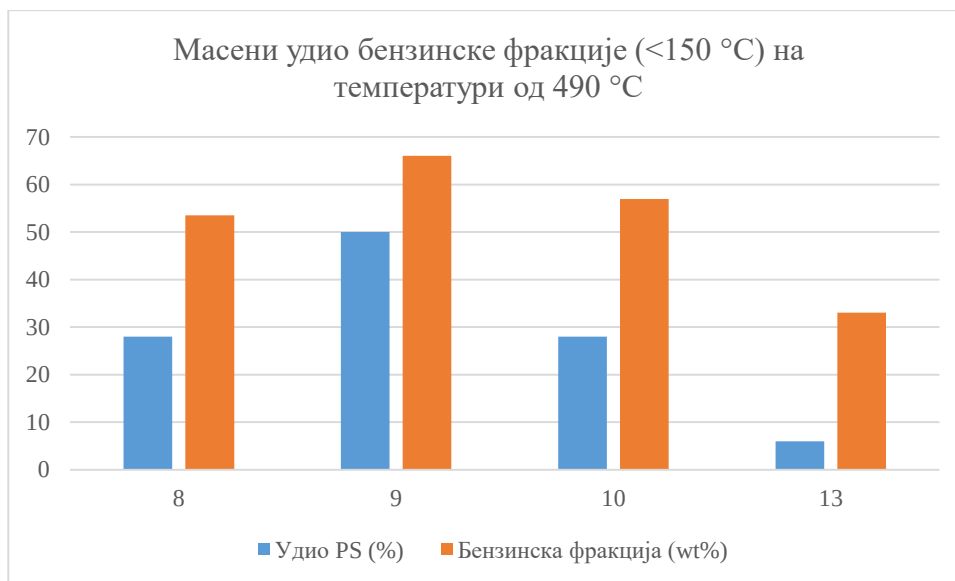
Број експеримента	Удио PS (%)	Удио смјесе (%)	Бензинска фракција (wt%)
1	28	72	53,38
2	28	72	50,81
3	50	50	60,61
4	6	94	31,50
5	28	72	47,39
6	0	100	24,00
11	6	94	35,32
14	100	0	42,40
15	50	50	60,74
19	28	72	47,59



Слика 20: Масени удио бензинске фракције (<150 °C) при температури од 470 °C

Табела 19: Масени удио бензинске фракције (<150 °C) на температури од 490 °C

Број експеримента	Удио PS (%)	Удио смјесе (%)	Бензинска фракција (wt%)
8	28	72	53,52
9	50	50	66,09
10	28	72	56,96
13	6	94	33,09



Слика 21: Масени удио бензинске фракције (<150 °C) на температури од 490 °C

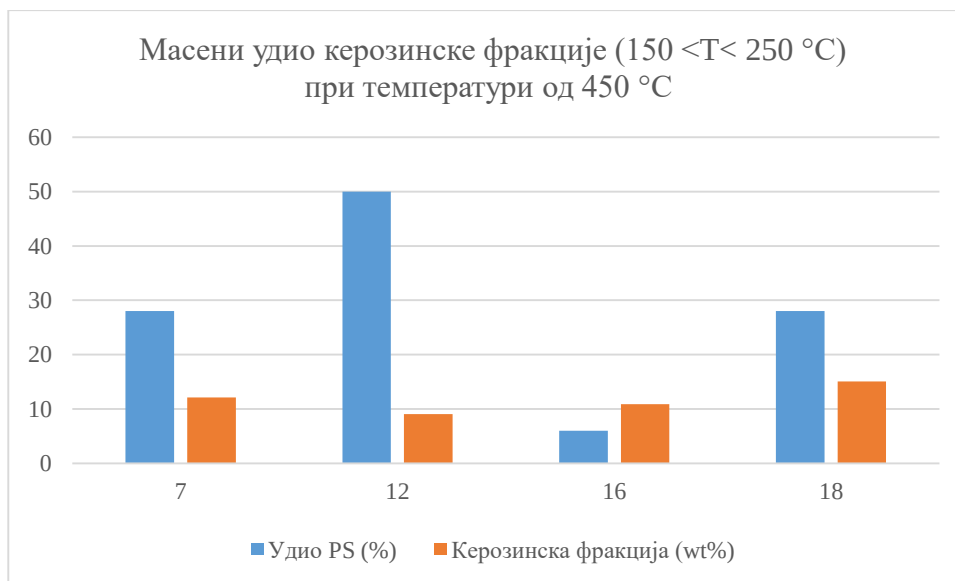
Из претходне четири табеле може се закључити да се највиши приноси бензина могу очекивати када је удио полистирена и смјесе 50:50%, односно експерименти под редним бројем 9, 12 и 15. Најнижи приноси бензина су у експериментима у којима је удио полистирена 6% (експеримент број 4 и 13), као и у експерименту број 6, када је пиролизована само смјеса пластике, без полистирена. Дакле, може се закључити да полистирен има снажан позитиван утицај на формирање лакних фракција (53).

Принос керозинске фракције

Приноси (масени удјели) керозинске фракције по температурама експеримента су дати у табелама 20-23, као и на сликама 23-26.

Табела 20: Масени удио керозинске фракције ($150 < T < 250$ °C) при температури од 450 °C

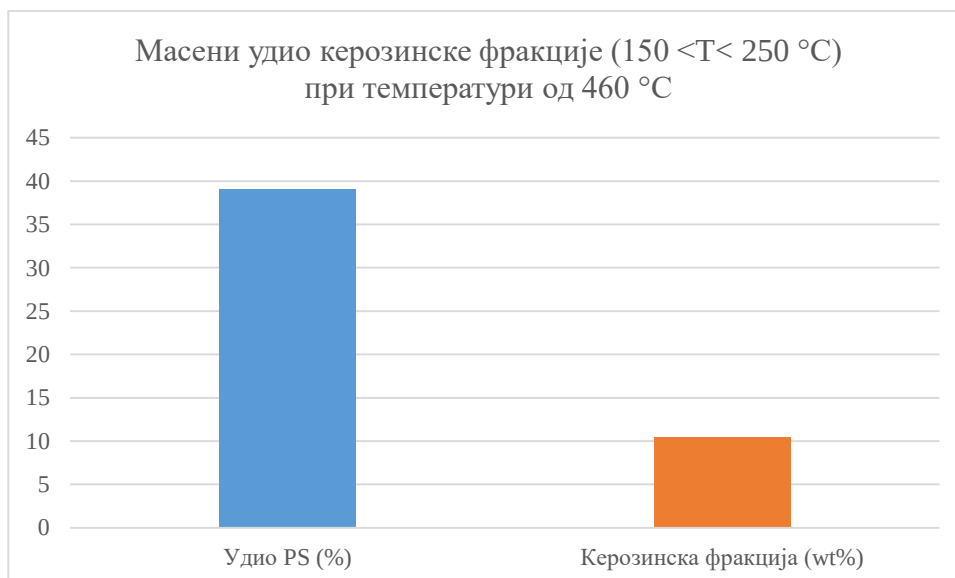
Број експеримента	Удио PS (%)	Удио смјесе (%)	Керозинска фракција (wt%)
7	28	72	12,15
12	50	50	9,08
16	6	94	10,92
18	28	72	15,07



Слика 22: Масени удио керозинске фракције ($150 < T < 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) при температури од $450\text{ }^{\circ}\text{C}$

Табела 21: Масени удио керозинске фракције ($150 < T < 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) при температури од $460\text{ }^{\circ}\text{C}$

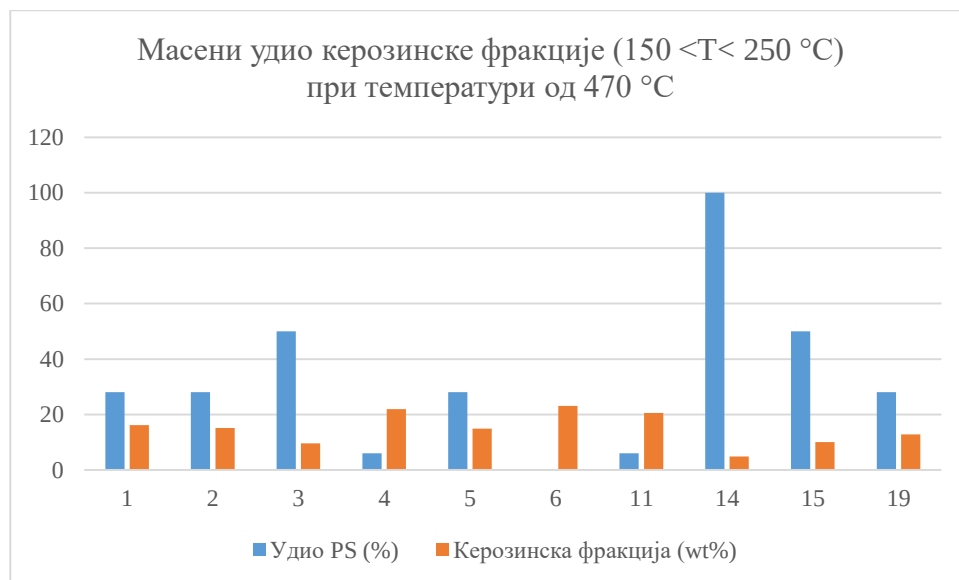
Број експеримента	Удио PS (%)	Удио смјесе (%)	Керозинска фракција (wt%)
17	39	61	10,39



Слика 23: Масени удио керозинске фракције ($150 < T < 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) при температури од $460\text{ }^{\circ}\text{C}$

Табела 22: Масени удио керозинске фракције ($150 < T < 250$ °C) при температури од 470 °C

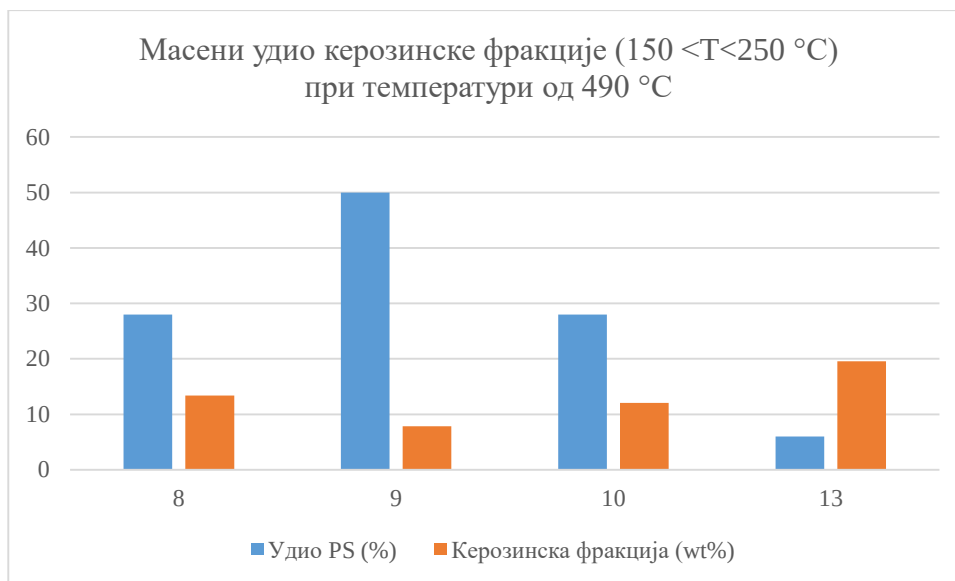
Број експеримента	Удио PS (%)	Удио смјесе (%)	Керозинска фракција (wt%)
1	28	72	16,17
2	28	72	15,13
3	50	50	9,53
4	6	94	21,90
5	28	72	14,88
6	0	100	23,05
11	6	94	20,60
14	100	0	4,89
15	50	50	10,10
19	28	72	12,82



Слика 24: Масени удио керозинске фракције ($150 < T < 250$ °C) при температури од 470 °C

Табела 23: Масени удио керозинске фракције ($150 < T < 250$ °C) при температури од 490 °C

Број експеримента	Удио PS (%)	Удио смјесе (%)	Керозинска фракција (wt%)
8	28	72	13,36
9	50	50	7,85
10	28	72	12,03
13	6	94	19,54



Слика 25: Масени удио керозинске фракције ($150 < T < 250$ °C) при температури од 490 °C

Из претходне четири табеле може се уочити да принос керозина опада са порастом полистирена. Највећи приноси се виде у експериментима 4, 11 и 13, у којима је удио полистирена 6%, као и у експерименту 6, односно експерименту у којем није било додавања полистирена смјеси пластике. Најнижи приноси су у експериментима 14, када је пиролизован само полистирен и у експерименту 9 (490 °C, 50% PS).

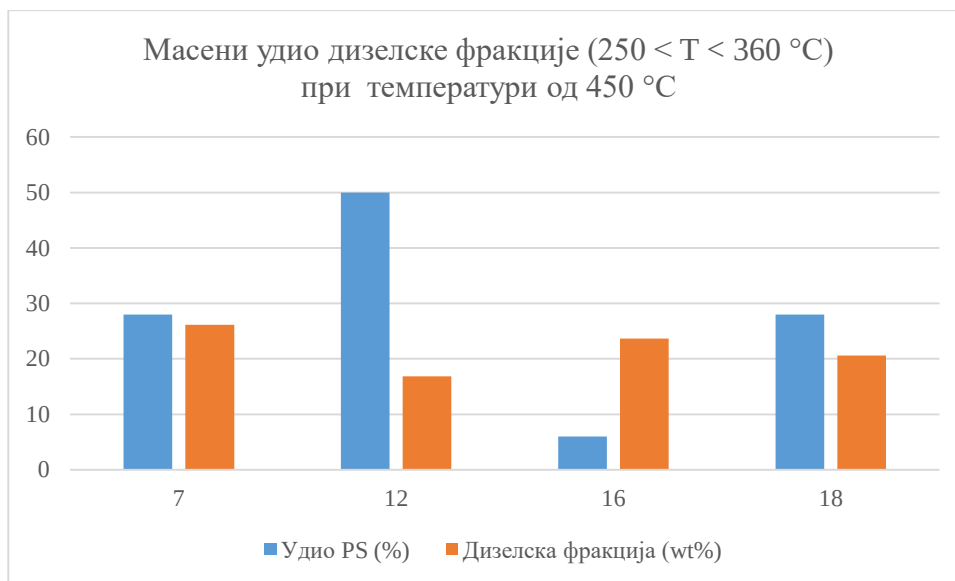
Из овог се даје закључити да повећан удио PS фаворизује настајање лакших производа, чиме се смањује удио средњих фракција, попут керозинске, као што је показано и у раду (163).

Принос дизелске фракције

Приноси (масени удјели) дизелске фракције по температурама експеримента су дати у табелама 24-27, као и на сликама 27-30.

Табела 24: Масени удио дизелске фракције ($250 < T < 360$ °C) при температури од 450 °C

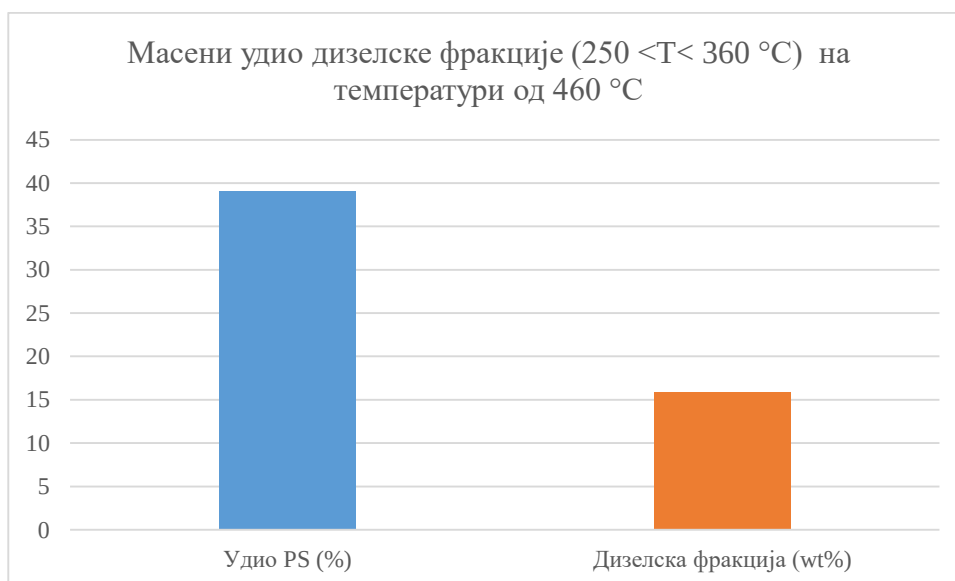
Број експеримента	Удио PS (%)	Удио смјесе (%)	Дизелска фракција (wt%)
7	28	72	26,17
12	50	50	16,86
16	6	94	23,64
18	28	72	20,62



Слика 26: Масени удио дизелске фракције ($250 < T < 360\text{ }^{\circ}\text{C}$) при температури од $450\text{ }^{\circ}\text{C}$

Табела 25: Масени удио дизелске фракције ($250 < T < 360\text{ }^{\circ}\text{C}$) на температури од $460\text{ }^{\circ}\text{C}$

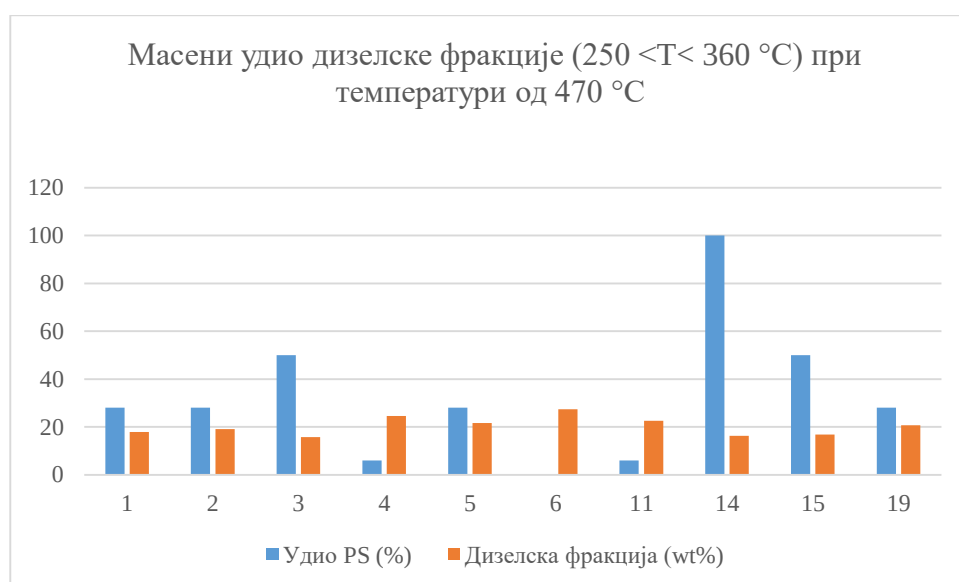
Број експеримента	Удио PS (%)	Удио смјесе (%)	Дизелска фракција (wt%)
17	39	61	15,90



Слика 27: Масени удио дизелске фракције ($250 < T < 360\text{ }^{\circ}\text{C}$) на температури од $460\text{ }^{\circ}\text{C}$

Табела 26: Масени удио дизелске фракције ($250 < T < 360$ °C) при температури од 470 °C

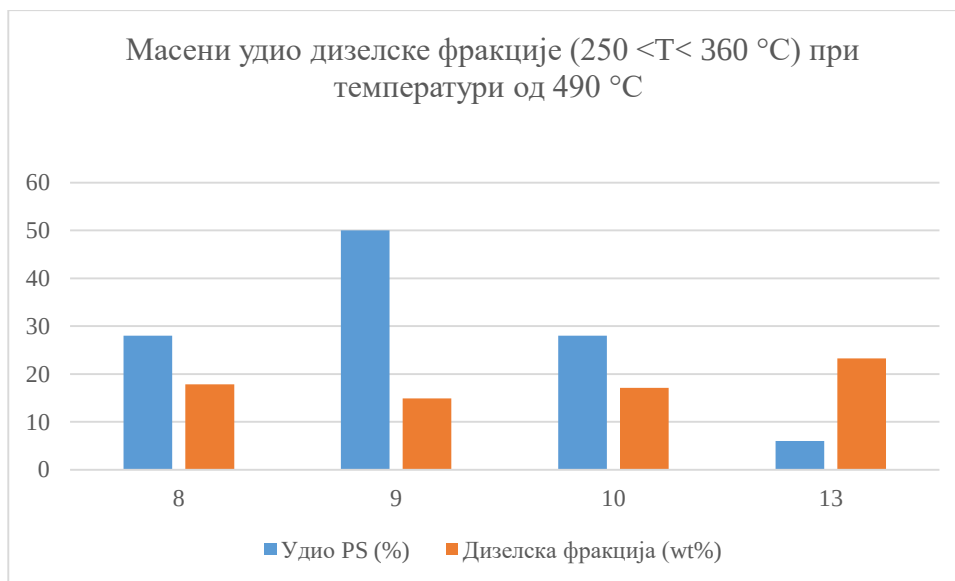
Број експеримента	Удио PS (%)	Удио смјесе (%)	Дизелска фракција (wt%)
1	28	72	17,88
2	28	72	19,11
3	50	50	15,73
4	6	94	24,54
5	28	72	21,56
6	0	100	27,31
11	6	94	22,54
14	100	0	16,27
15	50	50	16,85
19	28	72	20,61



Слика 28: Масени удио дизелске фракције ($250 < T < 360$ °C) при температури од 470 °C

Табела 27: Масени удио дизелске фракције ($250 < T < 360$ °C) при температури од 490 °C

Број експеримента	Удио PS (%)	Удио смјесе (%)	Дизелска фракција (wt%)
8	28	72	17,84
9	50	50	14,94
10	28	72	17,11
13	6	94	23,26



Слика 29: Масени удио дизелске фракције (250 < T < 360 °C) при температури од 490 °C

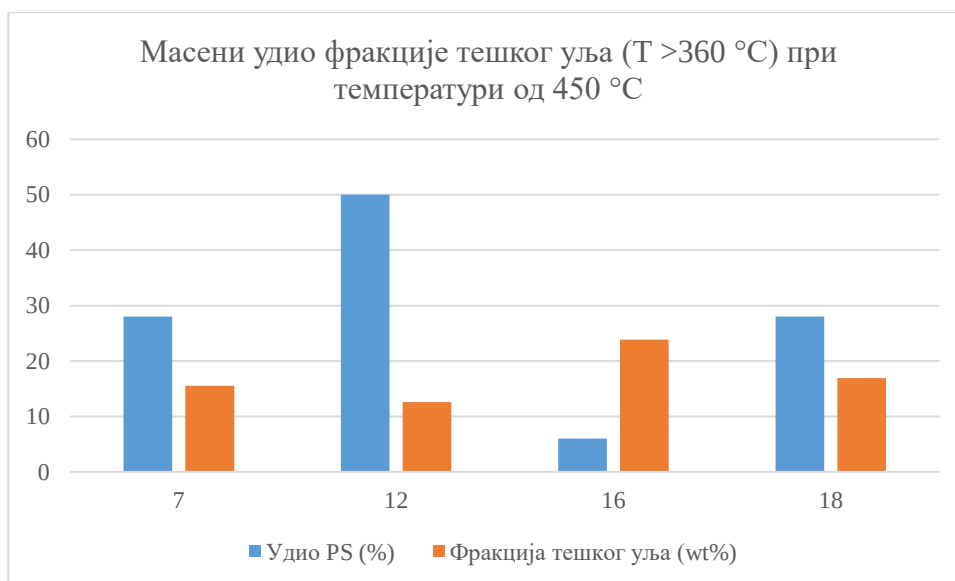
Претходне четири табеле показују да принос дизелске фракције опада са порастом удјела PS, тј. да су највиши приноси у експериментима 6, 7, 11 и 16, што је сагласности са радом (164), у којем су аутори потврдили да су главне компоненте течног производа пиролизе полистирена управо у опсегу бензинског горива (C6-C12), док HDPE и PP имају главне компоненте у опсегу дизел горива (C13-C18) (165). Управо хемијска структура полимера диктира и структуру производа, стога ароматични бензенски прстенови у структури PS доприносе стварању ароматичних и бензенских угљоводоника током пиролизе, док су PP и HDPE алифатилни полимери и не садрже бензенске прстенове и ароматичне структуре.

Принос фракције тешког уља

Приноси (масени удјели) фракције тешког уља по температурама експеримента су дати у табелама 28-31, као и на сликама 31-34.

Табела 28: Масени удио фракције тешког уља ($T > 360$ °C) при температури од 450 °C

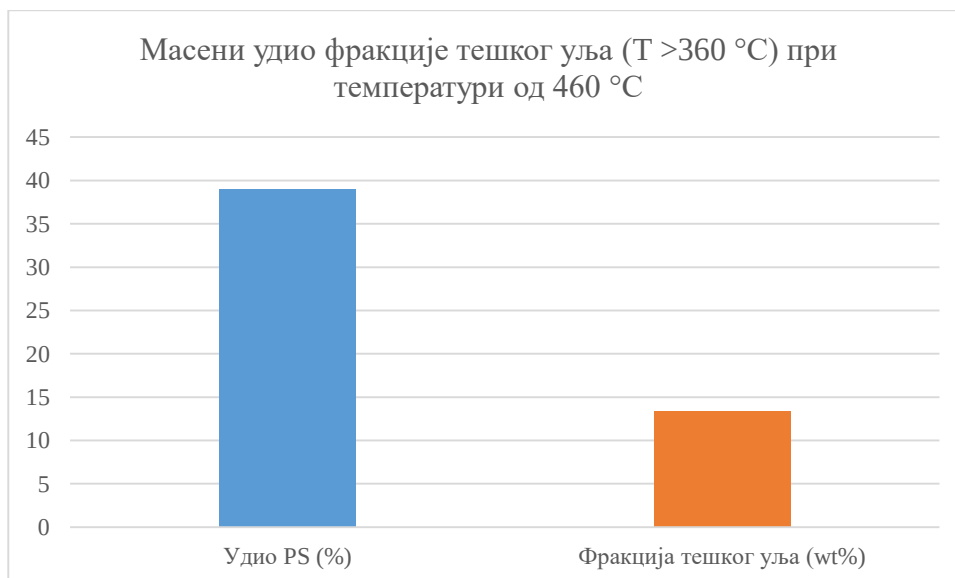
Број експеримента	Удио PS (%)	Удио смјесе (%)	Фракција тешког уља (wt%)
7	28	72	15,53
12	50	50	12,61
16	6	94	23,88
18	28	72	16,91



Слика 30: Масени удио фракције тешког уља ($T > 360\text{ }^{\circ}\text{C}$) при температури од $450\text{ }^{\circ}\text{C}$

Табела 29: Масени удио фракције тешког уља ($T > 360\text{ }^{\circ}\text{C}$) при температури од $460\text{ }^{\circ}\text{C}$

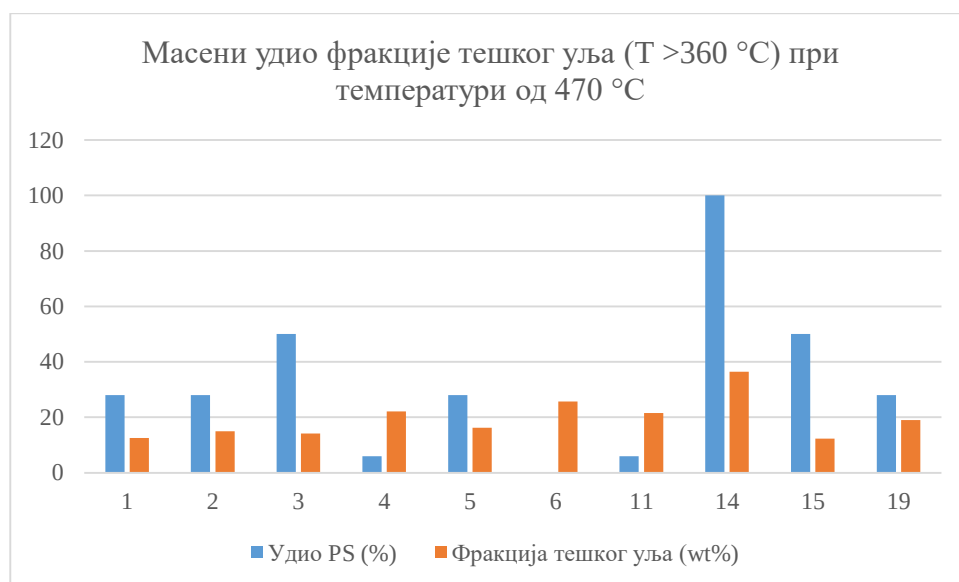
Број експеримента	Удио PS (%)	Удио смјесе (%)	Фракција тешког уља (wt%)
17	39	61	13,41



Слика 31: Масени удио фракције тешког уља ($T > 360\text{ }^{\circ}\text{C}$) при температури од $460\text{ }^{\circ}\text{C}$

Табела 30: Масени удио фракције тешког уља ($T > 360\text{ }^{\circ}\text{C}$) при температури од $470\text{ }^{\circ}\text{C}$

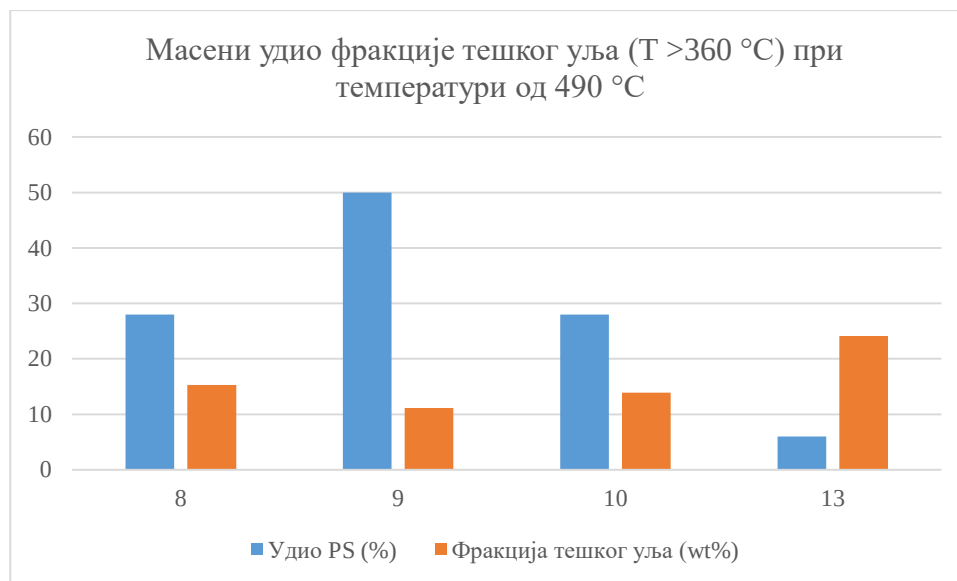
Број експеримента	Удио PS (%)	Удио смјесе (%)	Фракција тешког уља (wt%)
1	28	72	12,57
2	28	72	14,96
3	50	50	14,13
4	6	94	22,06
5	28	72	16,17
6	0	100	25,64
11	6	94	21,54
14	100	0	36,43
15	50	50	12,32
19	28	72	18,98



Слика 32: Масени удио фракције тешког уља ($T > 360\text{ }^{\circ}\text{C}$) при температури од $470\text{ }^{\circ}\text{C}$

Табела 31: Масени удио фракције тешког уља ($T > 360\text{ }^{\circ}\text{C}$) при температури од $490\text{ }^{\circ}\text{C}$

Број експеримента	Удио PS (%)	Удио смјесе (%)	Фракција тешког уља (wt%)
8	28	72	15,28
9	50	50	11,12
10	28	72	13,90
13	6	94	24,11



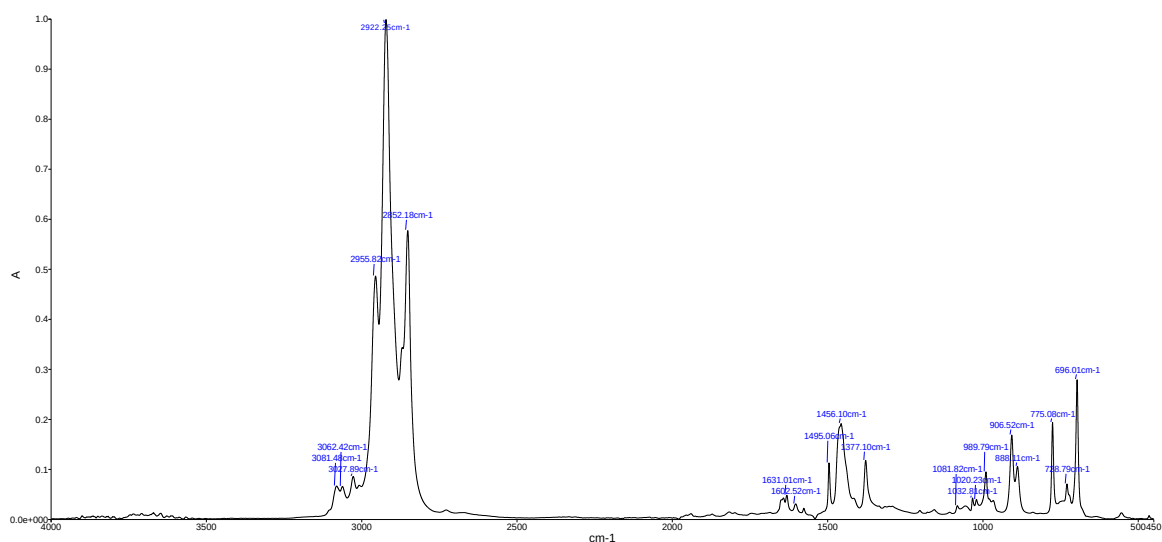
Слика 33: Масени удио фракције тешког уља ($T > 360\text{ }^{\circ}\text{C}$) при температури од $490\text{ }^{\circ}\text{C}$

При вишим температурама, PS фаворизује формирање лакших угљоводоника, док више температуре помјерају профил производа ка тежим фракцијама, као што су воскови и вискозне течности (53).

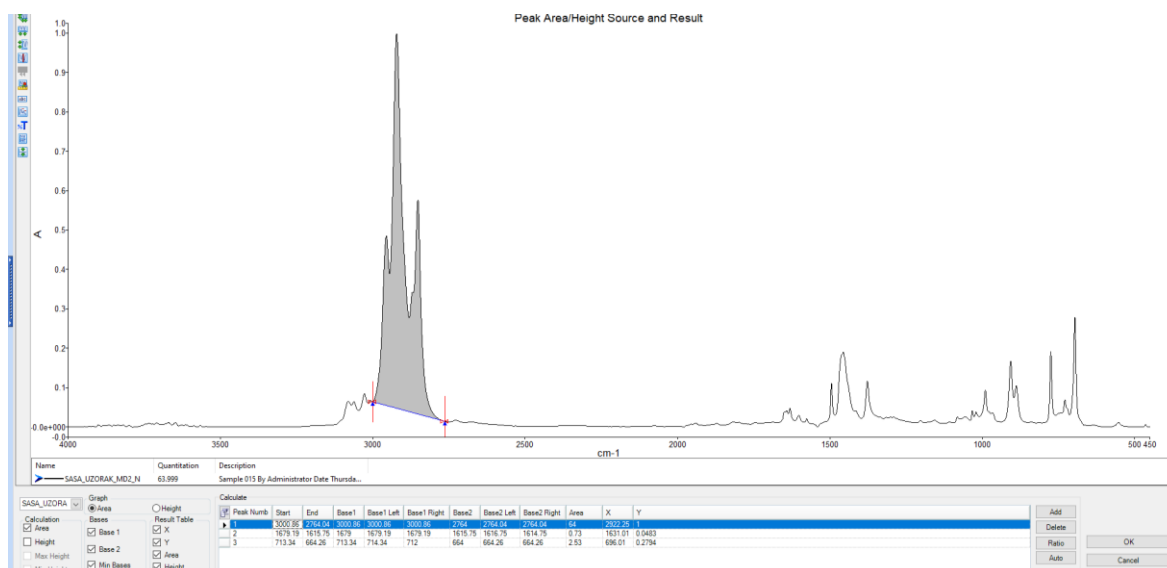
Тако се овдје на температури од $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ виде већи приноси дизела и тешког уља, док се при температури од $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ уочава баланс фракција и најстабилнији резултати. При температури од $490\text{ }^{\circ}\text{C}$ види се максимум приноса бензинске фракције и пад средњих фракција.

6.3. Резултати FTIR анализе

У спектру узорка 2 (Слика 35), када је вршена пиролиза смјесе (72 g) и полистирена (28 g), могу се уочити доминантни пикови на таласној дужини $3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$, који одговарају C–H истезању (алкани) (166). Пик на 2920 cm^{-1} одговара асиметричном истезању CH_2 групе, пик на 2850 cm^{-1} одговара симетричном истезању CH_2 групе, која су типична за алифатична једињења, док пик на $3000\text{--}3010\text{ cm}^{-1}$ одговара $=\text{C}\text{--}\text{H}$ групи (алкени/аромати) (167). Ово потврђује велико присуство алифатичних угљоводоника, који су типични за производе пиролизе полиолефина.



Слика 34: FTIR спектар узорка 2



Слика 35: FTIR спектар узорка 2, површине пикова

На спектру се може видјети и пик на 1679 cm^{-1} који одговара $\text{C}=\text{C}$ истезању (166) (алекни), што указује на формирање незасићених угљоводоника током пиролизе. Пикови у области $1600\text{--}1450 \text{ cm}^{-1}$ одговарају ароматичном $\text{C}=\text{C}$ истезању и CH_2 савијању (1465 cm^{-1}). Ови пикови доказују присуство ароматичних једињења који настају разградњом полистирена (111,168). Пикови на 966 cm^{-1} и 733 cm^{-1} одговарају $\text{C}-\text{H}$ савијању ван равни (аромати) и вибрацијама савијања алкена. Ово потврђује ароматичне прстенове који потичу од полистирена.

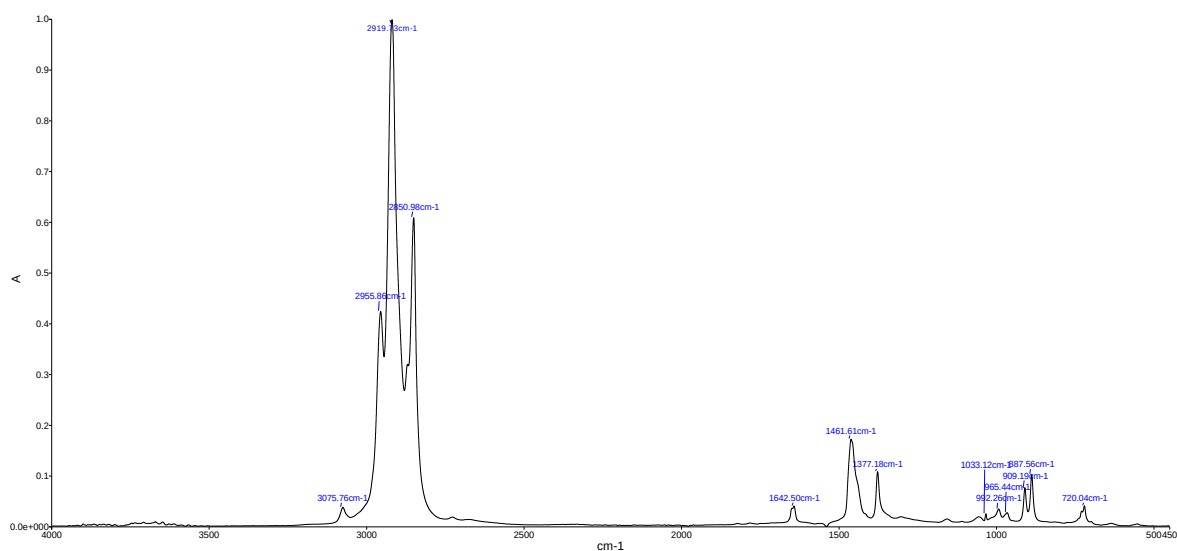
За узорак 2, табела пикова FTIR показује јак алифатични пик на приближно 2923 cm^{-1} са површином од 64 (површина 1), сличне величине као код узорка број 6. Међутим, присутни су додатни пикови повезани са незасићеним и ароматичним

структурама. Пик на приближно 1632 cm^{-1} има површину од 0,73 (површина 2), док пик у области ароматичног отиска прста (696 cm^{-1}) показује површину од 2,53 (површина 3).

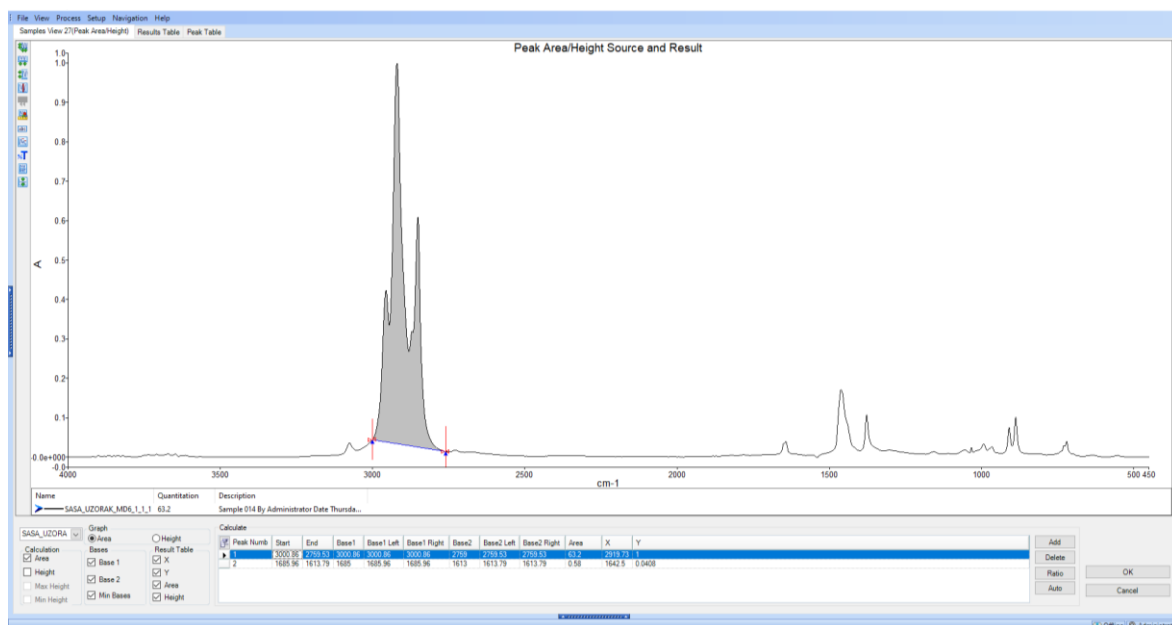
Ови резултати показују да укључивање полистирена у сировину доводи до формирања ароматичних угљоводоника, уз одржавање јаке алифатичне основе због доминантне полиолефинске фракције. Ово понашање је у складу са извјештајима из литературе (46) који указују да пиролиза мијешаних пластичних уља производи уља са комбинованим парафинским, олефинским и ароматичним карактеристикама, при чему се ароматична фракција повећава пропорционално садржају полистирена.

Према формулама (6) и (7) индекс ароматичности (I_{Ar}) за узорак 2 износи 0,04, док је индекс незасићености ($I_{C=C}$) 0,011. Према табелама 8 и 9, узорак 2 посједује ниску ароматичност и умјерену незасићеност. Са становишта горива, састав сугерише да производ спада у опсег бензин-дизел. Присуство лакших ароматичних и олефинских једињења указује на значајну фракцију бензинског опсега (C_5 – C_{12}), док јак алифатични садржај подржава присуство тежих угљоводоника дизел опсега (C_{13} – C_{20}) (169).

FTIR спектар узорка 6, тј. пиролитичког уља добијеног пиролизом смјесе пластике (HDPE, LDPE, PP) представљен је на Слици 37. Најистакнутије карактеристике јављају се у области 3000 – 2800 cm^{-1} које одговарају алифатичним C–H вибрацијама истезања (CH_2 – CH_3 групе) (166). Ови врхови потврђују присуство засићених угљоводоника, првенствено поријеклом из термичке разградње полиолефинских компоненти као што су HDPE, LDPE и PP (111).



Слика 36: FTIR спектар узорка 6



Слика 37: FTIR спектар узорка 6, површине пикова

Такође јасно се види и апсорпциона трака на приближно 3008 cm^{-1} што одговара C-H вибрацијама истегања повезаним са незасићеним угљоводоником и ароматичним структурама. Поред тога, примјећује се и слаба трака око 1685 cm^{-1} , која се може приписати C=C вибрацијама истегања алкена. Ово сугерише да пиролитичко уље садржи незасићена једињења настала механизмима β -кидања и секундарног крекинга током пироллизе (111).

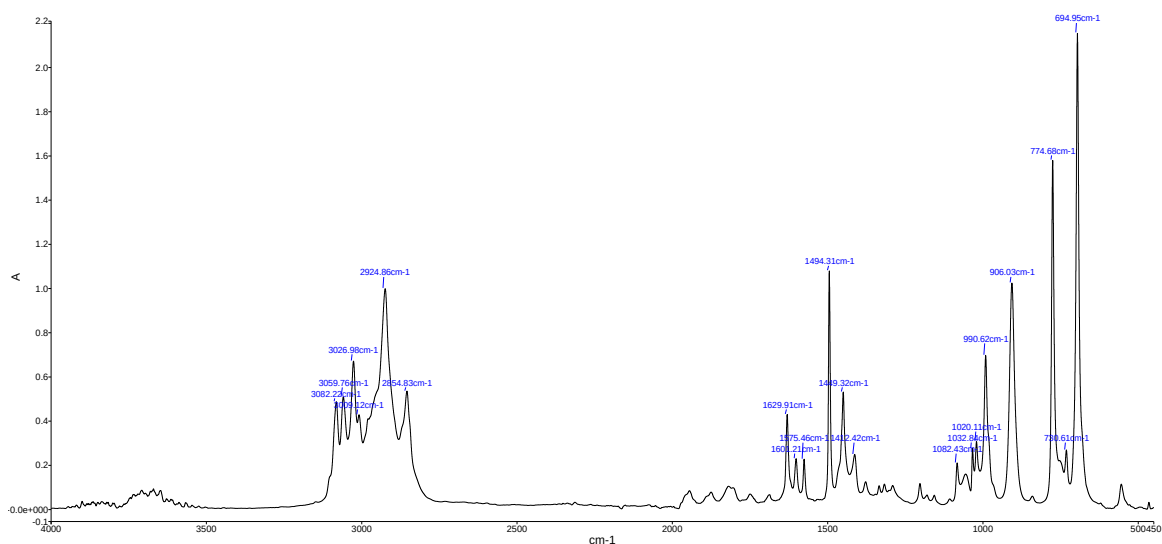
Примјетно је да спектар показује недостатак значајних апсорпционих трака у областима повезаним са ароматичним једињењима, посебно око 1600 cm^{-1} и у опсегу $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$. Ово одсуство потврђује да су ароматични угљоводоници или занемарљиви или присутни само у траговима, што се и очекује с обзиром на то да сировина не садржи полистирен. Ово запажање је у великој сагласности са литературним подацима који указују да пиролиза полиолефина првенствено даје алифатичне угљоводонике, са минималним формирањем ароматичних угљоводоника у некаталитичким условима (46).

Укупан спектар сугерише да се пиролитичко уље претежно састоји од алифатичних угљоводоника (алкана) (170), са мањим доприносом незасићених угљоводоника (алкена). Смањени интензитет ароматичних пикова у поређењу са претходним узорком указује на помјерање састава ка више парафинским и олефинским једињењима.

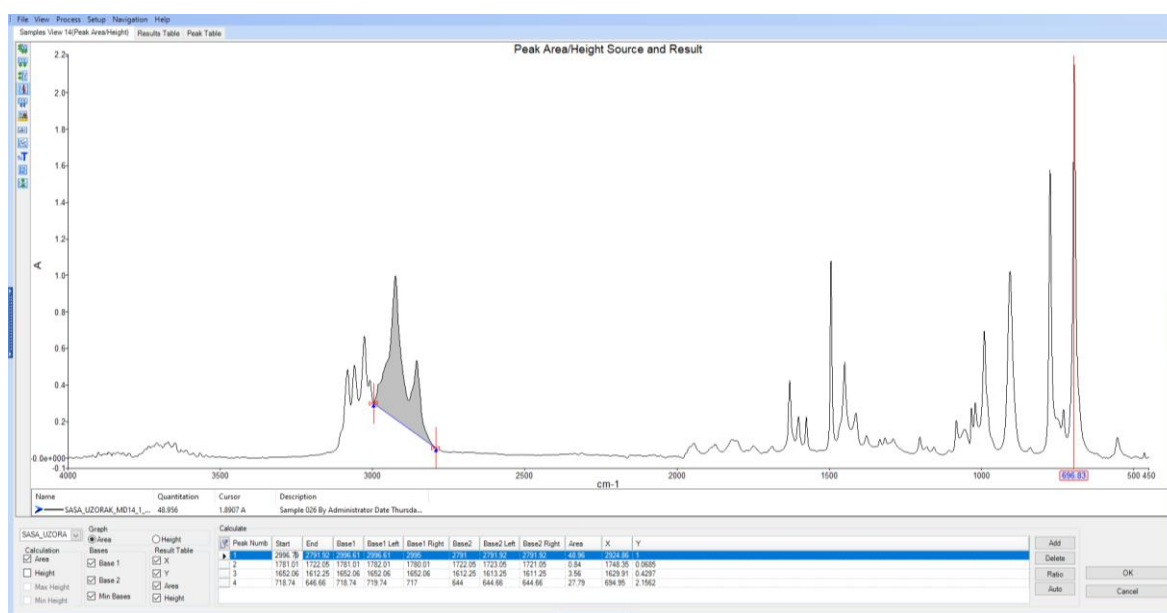
За узорак 6, табела пикова FTIR (Слика 38) показује јак алифатични пик на приближно 2920 cm^{-1} са површином од 63,2 (површина 1). Међутим, присутни су додатни пикови повезани са незасићеним и ароматичним структурама. Пик на приближно 1643 cm^{-1} (истезање $\text{C}=\text{C}$) има површину од 0,58 (површина 2).

Према формулама (6) и (7) индекс ароматичности (I_{Ar}) за узорак 6 износи 0, док је индекс незасићености ($I_{\text{C}=\text{C}}$) 0,009. Вриједност индекса незасићености потврђује стабилну матрицу, у којој преовладавају засићени угљоводоници, тј. парафински воскови. Јаки алифатични пикови указују на већи удио угљоводоника дужег ланца ($\text{C}_{13}\text{--}\text{C}_{20}$), који су типични за горива слична дизелу.

Наредни спектар (Слика 39) показује комбинацију алифатичних и ароматичних апсорпционих пикова, са јасном доминацијом ароматичних структура, што је у складу са процесом деполимеризације полистирена.



Слика 38: FTIR спектар узорка 14



Слика 39: FTIR спектар узорка 14, површине пикова

Област између 3000 и 2800 cm^{-1} показује умјерене апсорпционе пикове који одговарају алифатичним C–H вибрацијама истезања (CH_2 и CH_3 групе) (171). У поређењу са пиролитичким уљима добијеним из полиолефина, интензитет ових пикова је нижи, што представља и смањени допринос засићених угљоводоника.

Изражене су апсорпције близу 3000–3030 cm^{-1} и приписује се ароматичним =C–H вибрацијама истезања. Ова карактеристика је кључни индикатор структура бензенског прстена и карактеристична је за производе пиролизе полистирена. Јаки апсорпциони пикови око 1600 cm^{-1} додатно потврђују присуство ароматичних C=C

вибрација истезања, што указује на високу концентрацију моноароматичних једињења као што је стирен, који је примарни производ деполимеризације полистирена (171).

Област отиска прста ($1500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$) посебно је добро дефинисана, показујући вишеструке оштре и интензивне пикове. Јаки пикови су у опсегу од $900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ и одговарају вибрацијама савијања ароматичних C–H веза ван равни (151). Ови пикови су карактеристични за супституисане бензенске прстенове и пружају јаке доказе за присуство стирена, етилбензена и других ароматичних деривата. Висок интензитет и оштрина ових пикова указују на релативно високу чистоћу ароматичних једињења у уљу.

За узорак број 14, табела пикова FTIR (Слика 40) показује јак алифатични пик на приближно 2925 cm^{-1} са површином од 48,96 (површина 1), што указује на значајан допринос C–H вибрација истезања у пиролитичком уљу. Међутим, присутни су додатни пикови повезани са незасићеним и ароматичним структурама. Пик на приближно 1630 cm^{-1} (истезање C=C) има површину од 3,56 (површина 2). Док пик на 695 cm^{-1} (ароматични прстен) има површину од 27,79.

Према формулама (6) и (7) индекс ароматичности (I_{Ar}) за узорак 14 износи 0,57, док је индекс незасићености ($I_{C=C}$) 0,073. Вриједност индекса ароматичности потврђује високу ароматичност уља добијеног пиролизом полистирена, а вриједност индекса незасићености потврђује високу незасићеност добијеног уља.

7. РАЗВОЈ RSM МОДЕЛА И ОПТИМИЗАЦИЈА ПРОЦЕСА ПИРОЛИЗЕ ОТПАДНЕ ПЛАСТИКЕ

У овом поглављу приказана је софтверска метода оптимизације процеса пироллизе отпадне пластике уз додавање полистирена. Представљени су и статистички резултати оптимизације помоћу дијаграма, табела и развијених једначина, односно математичких модела.

7.1. Разој модела приноса керозина

Циљ је развој математичког модела који описује утицај састава смјесе и температуре процеса на принос керозина. Примјењује се комбиновани експериментални дизајн, односно дизајн који је оптимизован за анализу и развој модела истовременог утицаја састава смјесе и неког типичног процесног параметра (температуре у овом случају). Смјеса се састојала од компоненти PE/PP (фактор А) и PS (фактор В), док температура (фактор С) представља процесну (независну) промјенљиву. Промјенљива одзива био је принос фракције керозина (фактор 4), изражен у процентима (%).

У току анализе резултата, прелиминарно је процијењено неколико математичких модела, односно одговарајућих једначина, а, укључујући линеарне, квадратне и кубне једначине. Избор модела заснован је на статистичкој значајности појединачних чланова једначине, одсуству алијасинга, односно преклапања одзива, незначајности недостатка подударања (енгл. Lack of fit) и максимизацији прилагођеног коефицијента детерминације (прилагођени R^2).

На основу ових критеријума, изабран је квадратни модел линеарне смјесе А и В, као најприкладнији за дате експерименталне податке. Табела 32 приказује вриједности прилагођености модела.

Табела 32: Вриједности прилагођености модела *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

Mixture Order	Process Order	Mixture p-value	Process p-value	Lack of Fit p-value	Adjusted R^2	Predicted R^2	
L	Q	< 0.0001	0.0068	0.0742	0.8629	0.5596	Suggested

ANOVA анализа варијансе треба да истражи да ли је модел статистички валидан. Анализа је приказана у Табели 33.

F-вриједност модела од 27,08 и одговарајућа p-вриједност нижа од 0,0001 указују на то да је регресиони модел статистички значајан. Утврђено је да су компоненте линеарне смјесе А (PE/PP) и В (PS), као и интеракциони члан АС и квадратни температурни члан АС², статистички значајни ($p < 0,05$). Интеракциони члан ВС није био статистички значајан, али је задржан да би се сачувала хијерархија модела.

Тест недостатка подударача није био значајан ($p = 0,1057$), што указује да модел адекватно одговара експерименталним подацима.

Табела 33: ANOVA анализа варијансе за принос керозина *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	245.35	4	61.34	27.08	< 0.0001	significant
⁽¹⁾ Linear Mixture	175.73	1	175.73	77.59	< 0.0001	
AC	26.59	1	26.59	11.74	0.0057	
BC	6.72	1	6.72	2.97	0.1130	
AC ²	42.08	1	42.08	18.58	0.0012	
Residual	24.91	11	2.26			
Lack of Fit	17.82	5	3.56	3.02	0.1057	not significant
Pure Error	7.09	6	1.18			
Cor Total	270.26	15				

Адекватност и валидација модела

Квалитет модела додатно је процијењен коришћењем статистичких параметара прилагођавања. Коефицијент детерминације (R^2) био је 0,9078, што указује да је више од 90% варијабилности у приносу керозина објашњено моделом. Прилагођена вриједност R^2 од 0,8743 потврђује добре перформансе модела након урачунавања броја предиктора. Предвиђена вриједност R^2 од 0,6754 била је у разумном складу са прилагођеним R^2 , што указује на прихватљиву предиктивну способност. Адекватна прецизност је била 16,13, знатно изнад препоручене минималне вриједности од 4, што

указује на повољан однос сигнал-шум. Сви горенаведени параметри упућују на поузданост развијеног модела.

Коначни регресиони модел

Коначни регресиони модел у смислу кодираних варијабли изражен је као:

$$\text{Принос керозина} = 21,22A + 9,21B + 3,16AC - 1,56BC - 5,41AC^2 \quad (8)$$

Величина коефицијената регресије указује да фактор А (РЕ/РР) има најјачи позитивни ефекат на принос керозина, а затим слиједи фактор В (PS). Такође, интеракција између фактора А (РЕ/РР) и С, тј. температуре, даје позитиван ефекат на принос керозина. Негативни коефицијент квадратног температурног члана (AC^2) указује на присуство оптималног температурног опсега, након којег се принос керозина смањује, што се јасно уочава на дијаграму одзивних површина (35), као њена закривљеност у областима највишим вриједности фактора А, тј при вишим удјелима РЕ/РР у смјеси са PS. Ова једначина служи бољем разумијевању релативног значаја, а не за директно предвиђање.

Модел регресије у стварним јединицама (предвиђање)

За практично предвиђање приноса керозина у стварним условима рада, модел регресије је такође изражен у смислу стварних удјела компонената смјесе и температуре:

$$\begin{aligned} \text{Принос керозина} = & -3460,36 A + 3552,01 B + 14,63 A * C - 14,79 B * C - 0,015 A * C^2 \\ & + 0,015 B * C^2 \end{aligned} \quad (9)$$

Ова једначина може се користити за предвиђање приноса керозина унутар дподручја експерименталног дизајна. Међутим, због скалирања промјенљивих, коефицијенте у овом облику не треба тумачити у смислу релативног значаја тј доприноса појединих фактора.

Снажан позитиван ефекат фактора А, тј. фракције РЕ/РР у смјеси сугерише да повећање њеног удјела у сировини фаворизује стварање угљоводоника керозинског распона. Значајна интеракција између састава смјесе и температуре указује на то да ефекат температуре зависи од састава сировине. Присуство квадратног температурног члана показује да претјерано високе температуре могу подстакнути секундарне реакције крековања, смањујући принос керозина.

7.2. Развој модела приноса бензина

Циљ је развој математичког модела који описује утицај састава смјесе и температуре процеса на принос бензина. Примјењује се комбиновани експериментални дизајн, односно дизајн који је оптимизован за анализу и развој модела истовременог утицаја састава смјесе и неког типичног процесног параметра (температуре у овом случају). Смјеса се састојала од компоненти РЕ/РР (фактор А) и PS (фактор В), док температура (фактор С) представља процесну промјенљиву. Промјенљива одзива био је принос фракције бензина (фактор З), изражен у процентима (%).

У току анализе резултата, прелиминарно је процијењено неколико математичких модела, односно одговарајућих једначина, а укључујући линеарне, квадратне и кубне једначине.

Избор модела је заснован на статистичкој значајности појединачних чланова једначине, одсуству алијасинга, односно преклапања одзива, незначајности недостатка подудараности (енгл. Lack of fit) и максимизацији прилагођеног коефицијента детерминације (прилагођени R^2).

На основу ових критеријума, изабран је линеарни модел као најприкладнији за дате експерименталне податке. Табела 34 приказује вриједности прилагођености модела.

Табела 34: Вриједности прилагођености модела *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

Mixture Order	Process Order	Mixture p-value	Process p-value	Lack of Fit p-value	Adjusted R^2	Predicted R^2	
Q	L	0.0501	0.0405	0.1590	0.9275	0.8265	Suggested

ANOVA анализа варијансе треба да истражи да ли је модел статистички валидан. Анализа је приказана у Табели 35.

F-вриједност модела од 64,10 и одговарајућа p-вриједност нижа од 0,0001 указују на то да је регресиони модел статистички значајан. Линеарне компоненте мјешавине А (PE/PP) и В (PS) имају статистички значајан ефекат на принос бензина ($p < 0,05$). Интеракциони члан ВС није био статистички значајан, али је задржан да би се сачувала хијерархија модела.

Тест недостатка подудараности није био значајан ($p = 0,0777$), али релативно ниска p-вриједност указује да су могућа мала одступања између модела и експерименталних података.

Табела 35: ANOVA анализа варијансе за принос бензина *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	1577.62	2	788.81	64.10	< 0.0001	significant
⁽¹⁾ Linear Mixture	1533.14	1	1533.14	124.59	< 0.0001	
BC	44.47	1	44.47	3.61	0.0797	
Residual	159.97	13	12.31			
Lack of Fit	127.91	7	18.27	3.42	0.0777	not significant
Pure Error	32.06	6	5.34			
Cor Total	1737.59	15				

Адекватност и валидација модела

Квалитет модела додатно је процијењен коришћењем статистичких параметара прилагођавања. Коефицијент детерминације (R^2) био је 0,9079, што указује да је више од 90% варијабилности у приносу бензина објашњено моделом. Прилагођена вриједност R^2 од 0,8938 потврђује добре перформансе модела након урачунавања броја предиктора.

Предвиђена вриједност R^2 од 0,8638 била је у разумном складу са прилагођеним R^2 , што указује на прихватљиву предиктивну способност. Адекватна

прецизност била је 20,55, знатно изнад препоручене минималне вриједности од 4, што указује на повољан однос сигнал-шум. Све претходно наведено указује на поузданост процјењиваног модела у анализи резултата.

Коначни регресиони модел

Коначни регресиони модел у смислу кодираних варијабли изражен је као:

$$\text{Принос бензина} = 36,33 A + 63,78 B + 3,77 BC \quad (10)$$

Величина коефицијената регресије указује да фактор В (PS) има најјачи позитивни ефекат на принос бензина, а затим слиједи фактор А (PE/PP). Такође, интеракција између фактора В (PS) и температуре даје позитиван ефекат на принос бензина. Ова једначина служи бољем разумијевању релативног значаја, а не за директно предвиђање.

Модел регресије у стварним јединицама (предвиђање)

За практично предвиђање приноса бензина у стварним условима рада, модел регресије је такође изражен у смислу стварних удјела компонената и температуре:

$$\text{Принос бензина} = 32,58 A - 66,30 B + 0,343 BC \quad (11)$$

Ова једначина може се користити за предвиђање приноса бензина унутар подручја експерименталног дизајна. Међутим, због скалирања промјенљивих, коефицијенте у овом облику не треба тумачити у смислу релативног значаја фактора.

Снажан позитиван ефекат PS на принос бензина указује на то да ова компонента подстиче формирање лакших фракција угљоводоника под испитиваним условима. Релативно слабији утицај PE/PP указује на мању тенденцију ка производима из бензинске фракције. Одсуство квадратног температурног члана имплицира да је унутар проучаваног температурног распона, формирање бензина првенствено одређено саставом смјесе, а не висином температуре. Слаба интеракција

између PS и температуре значи да температура игра секундарну улогу у контролисању приноса бензина у поређењу са саставом почетне смјесе.

Поређењем модела приноса бензина и керозина уочава се различит утицај анализираних фактора на принос ових фракција, те селективност у правцу одговарајућих фракција. На принос керозина снажно утиче и састав смјесе и квадратни температурни ефекти, док на принос бензина првенствено учествују линеарни ефекти комбинације А и В у смјеси, а посебно фракција PS.

7.3. Развој модела приноса дизела

Циљ је развој математичког модела који описује утицај састава смјесе и температуре процеса на принос дизела. Примјењује се комбиновани експериментални дизајн, односно дизајн који је оптимизован за анализу и развој модела истовременог утицаја састава смјесе и неког типичног процесног параметра (температуре у овом случају). Смјеса се састојала од компоненти PE/PP (фактор А) и PS (фактор В), док температура (фактор С) представља процесну промјенљиву. Промјенљива одзива био је принос фракције дизела (фактор 5), изражен у процентима (%).

Примјењује се комбиновани експериментални дизајн смјесе и процеса. Смјеса се састојала од компоненти PE/PP (А) и PS (В), док температура представља процесну промјенљиву. Промјенљива одзива био је принос фракције дизела (%).

Анализа неколико комбинованих модела, тј. једначина које укључују састав смјесе и температуру показала је да укључивање чланова вишег реда није значајно побољшало перформансе модела. Модел највишег реда без алијасинга са незнатним недостатком уклапања и прихватљивом предиктивном способношћу био је линеарни модел, што указује да принос дизела првенствено зависи од састава смјесе, а не од температуре процеса. Табела 36 приказује вриједности прилагођености модела.

Табела 36: Вриједности прилагођености модела *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

Mixture Order	Process Order	Mixture p-value	Process p-value	Lack of Fit p-value	Adjusted R ²	Predicted R ²	
L	M	0.0002		0.3943	0.6119	0.5771	Suggested

ANOVA анализа варијансе треба да истражи да ли је модел статистички валидан. Анализа је приказана у Табели 37.

F-вриједност модела од 24,65 и одговарајућа p-вриједност од 0,0002 указују на то да је регресиони модел статистички значајан.

Тест недостатка подудараности није био значајан ($p = 0,3943$), што потврђује да модел адекватно представља експерименталне податке.

Табела 37: ANOVA анализа варијансе за принос дизела *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	120.35	1	120.35	24.65	0.0002	significant
⁽¹⁾ Linear Mixture	120.35	1	120.35	24.65	0.0002	
Residual	68.36	14	4.88			
Lack of Fit	43.04	8	5.38	1.28	0.3943	not significant
Pure Error	25.31	6	4.22			
Cor Total	188.70	15				

Адекватност и валидација модела

Квалитет модела додатно је процијењен коришћењем статистичких параметара прилагођавања. Коефицијент детерминације (R^2) био је 0,6377, што указује да је скоро 64% варијабилности у приносу дизела објашњено моделом. Прилагођена вриједност R^2 од 0,6119 и предвиђена вриједност R^2 од 0,5771 потврђују прихватљиву предиктивну способност. Адекватна прецизност била је 9,7869, знатно изнад препоручене минималне вриједности од 4, што указује на повољан однос сигнал-шум. Све претходно наведено указује на поузданост процјењиваног модела у анализи резултата.

Коначни регресиони модел

Коначни регресиони модел у смислу кодираних варијабли изражен је као:

$$\text{Принос дизела} = 23,60A + 15,96B \quad (12)$$

Из једначине приноса се види да обе компоненте повећавају принос дизел горива. Према коефицијентима регресије, компонента А (РЕ/РР) има израженији утицај на принос дизела у поређењу са компонентом В (PS). Једначина такође показује да нема интеракције или температурних ефеката.

Модел регресије у стварним јединицама (предвиђање)

За практично предвиђање приноса дизела у стварним условима рада, модел регресије такође је изражен у смислу стварних удјела компонената:

$$\text{Принос дизела} = 24,64 A + 7,27 B \quad (13)$$

Ова једначина може се користити за предвиђање приноса дизела унутар подручја експерименталног дизајна. Међутим, због скалирања промјенљивих, коефицијенте у овом облику не треба тумачити у смислу релативног значаја фактора.

Када се пореде модели приноса керозина, бензина и дизела, могу се уочити различити контролни механизми. На принос керозина значајно утичу и састав смјесе и температура процеса, укључујући и квадратни температурни ефекат, на принос бензина највише утиче састав смјесе, али и температура има одређени утицај, док је принос дизела искључиво одређен саставом смјесе. Може се рећи да су угљоводоници дизелског спектра мање осјетљиви на термичку разградњу под овим експерименталним условима.

7.4. Развој модела приноса лож уља

Циљ је развој математичког модела који описује утицај састава смјесе и температуре процеса на принос лож уља. Примјењује се комбиновани експериментални дизајн, односно дизајн који је оптимизован за анализу и развој модела истовременог утицаја састава смјесе и неког типичног процесног параметра (температуре у овом случају). Смјеса се састојала од компоненти РЕ/РР (фактор А) и PS (фактор В), док температура (фактор С) представља процесну промјенљиву. Промјенљива одзива био је принос фракције лож уља (фактор б), изражен у процентима (%).

На основу анализе комбинованог модела, изабран је квадратни модел као најприкладнији приказ експерименталних података. Укључивање чланова једначине вишег реда није значајно побољшало модел, што указује да је принос тешког лож уља претежно одређен саставом смјесе, а не температуром процеса. Табела 38 приказује вриједности прилагођености модела.

Табела 38: Вриједности прилагођености модела *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

Mixture Order	Process Order	Mixture p-value	Process p-value	Lack of Fit p-value	Adjusted R ²	Predicted R ²	
Q	M	0.0016		0.5239	0.9061	0.8768	Suggested

ANOVA анализа варијансе треба да истражи да ли је модел статистички валидан. Анализа је приказана у Табели 39.

F-вриједност модела од 73,38 и одговарајућа р-вриједност испод 0,0001 потврђују статистичку значајност модела.

Тест недостатка подударача није био значајан ($p = 0,5239$), што потврђује да модел адекватно одговара експерименталним подацима.

Табела 39: Вриједности прилагођености модела *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	249.80	2	124.90	73.38	< 0.0001	significant
⁽¹⁾ Linear Mixture	222.94	1	222.94	130.98	< 0.0001	
AB	26.86	1	26.86	15.78	0.0016	
Residual	22.13	13	1.70			
Lack of Fit	11.74	7	1.68	0.9683	0.5239	not significant
Pure Error	10.39	6	1.73			
Cor Total	271.92	15				

Адекватност и валидација модела

Квалитет модела додатно је процијeњен коришћењем статистичких параметара прилагођавања. Коефицијент детерминације (R^2) био је 0,9186 , што указује да је скоро

92% варијабилности у приносу лож уља објашњено моделом. Предвиђена вриједност R^2 од 0,8768 била је у доброј сагласности са прилагођеним R^2 од 0,9061, што потврђује добру предиктивну способност. Адекватна прецизност била је преко 18, што је знатно изнад препоручене минималне вриједности од 4, што указује на повољан однос сигнал-шум. Све претходно наведено указује на поузданост процјењиваног модела у анализи резултата.

Коначни регресиони модел

Коначни регресиони модел у смислу кодираних варијабли изражен је као:

$$\text{Принос лож уља} = 22,89 A + 12,57 B - 10,63 AB \quad (14)$$

Из једначине приноса види се да обје компоненте смјесе повећавају принос лож уља. Члан негативне интеракције (AB) указује да истовремено повећавање обје компоненте смањује принос лож уља, што указује на побољшану конверзију тежих угљоводоника у лакше фракције.

Модел регресије у стварним јединицама (предвиђање)

За практично предвиђање приноса лож уља у стварним условима рада, модел регресије такође је изражен у смислу стварних удјела компоненти:

$$\text{Принос лож уља} = 25,94 A + 26,64 B - 54,88 AB \quad (15)$$

Ова једначина може се користити за предвиђање приноса лож уља унутар експерименталног домена. Међутим, због скалирања промјенљивих, коефицијенте у овом облику не треба тумачити у смислу релативног значаја фактора.

Принос лож уља је под снажним утицајем састава смјесе и интеракције компоненти.

Компаративна анализа развијених модела открива јасну диференцијацију у механизмима формирања појединачних фракција горива. Принос бензина снажно је подстакнут садржајем полистирена и умјерено побољшан температуром кроз ефекте интеракције, што указује на повећано крековање ка лакшим угљоводоницима. Принос керозина зависи и од састава смјесе и од температуре процеса, показујући нелинеарну температурну зависност и сугеришући постојање оптималног радног опсега. Насупрот томе, принос дизела искључиво је одређен саставом смјесе и не показује статистички значајну осјетљивост на температуру. Док је принос лож уља под великим утицајем састава смјесе и интеракције компонентата смјесе.

7.5. Разој модела приноса пиролизичког уља

Циљ је развој математичког модела који описује утицај састава смјесе и температуре процеса на принос пиролизичког уља. Примјењује се комбиновани експериментални дизајн, односно дизајн који је оптимизован за анализу и развој модела истовременог утицаја састава смјесе и неког типичног процесног параметра (температуре у овом случају). Смјеса се састојала од компоненти PE/PP (фактор А) и PS (фактор В), док температура (фактор С) представља процесну промјенљиву. Промјенљива одзива био је принос фракције пиролизичког уља (фактор 1), изражен у процентима (%).

Комбиновани модели вишег реда мјешавине и процеса били су или алијасирани или статистички нестабилни. Имајући то у виду, линеарни модел мјешавине изабран је како би се описао утицај састава сировина на укупан принос уља, упркос присуству статистички значајног недостатка поклапања.

Табела 40 приказује вриједности прилагођености модела.

Табела 40: Вриједности прилагођености модела *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

Mixture Order	Process Order	Mixture p-value	Process p-value	Lack of Fit p-value	Adjusted R ²	Predicted R ²	
L	M	< 0.0001		0.0188	0.6572	0.5798	

ANOVA анализа варијансе треба да истражи да ли је модел статистички валидан. Анализа је приказана у Табели 41.

F-вриједност модела од 29,75 и одговарајућа р-вриједност испод 0,0001 потврђују статистичку значајност модела.

Тест недостатка подударности био је значајан ($p = 0,0188$), што значи да линеарни модел не описује у потпуности експерименталне податке и да постоји нелинеарно понашање система које овај модел не може да прикаже.

Табела 41: ANOVA анализа варијансе за пиролизичко уље *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	28.00	1	28.00	29.75	< 0.0001	significant
⁽¹⁾ Linear Mixture	28.00	1	28.00	29.75	< 0.0001	
Residual	13.18	14	0.9412			
Lack of Fit	11.78	8	1.47	6.30	0.0188	significant
Pure Error	1.40	6	0.2335			
Cor Total	41.18	15				

Адекватност и валидација модела

Квалитет модела додатно је процијењен коришћењем статистичких параметара прилагођавања. Коефицијент детерминације (R^2) био је 0,6800, што указује да је скоро 68% варијабилности у приносу пиролизичког уља објашњено моделом. Предвиђена вриједност R^2 од 0,5798 је у доброј сагласности са прилагођеним R^2 од 0,6572. Адекватна прецизност била је преко 10, што је изнад препоручене минималне вриједности од 4, а што указује на повољан однос сигнал-шум. Низак коефицијент варијације (1,10%) и адекватна прецизност указују на добру експерименталну поновљивост. Уочени недостатак подударности указује на присуство нелинеарних ефеката, које линеарни модел не може у потпуности да обухвати.

Коначни регресиони модел

Коначни регресиони модел у смислу кодираних варијабли изражен је као:

$$\text{Принос пиролизичког уља} = 86,41 A + 90,10 B \quad (17)$$

Из једначине приноса види се да обје компоненте смјесе доприносе повећању приноса пиролизичког уља.

Модел регресије у стварним јединицама (предвиђање)

За практично предвиђање приноса пиролизног уља у стварним условима рада, модел регресије је такође изражен у смислу стварних удјела компоненти:

$$\text{Принос пиролизног уља} = 85,9047 A + 94,2871 B \quad (18)$$

Ова једначина може се користити за предвиђање приноса пиролизног уља унутар експерименталног домена. Међутим, због скалирања промјенљивих, коефицијенте у овом облику не треба тумачити у смислу релативног значаја фактора.

Изабрани линеарни модел показује статистичку значајност и добар сигнал-шум однос, али значајан тест недостатка подударности указује да систем не прати само линеарно понашање. Модели вишег реда би могли да опишу сам процес боље, али због алијасинга нису били прихватљиви. Имајући у виду наведено, линеарни модел се користи као апроксимација.

Статистички значајан недостатак подударња за модел укупног приноса уља (течног производа) може се приписати композитној природи овог одзива. Укупни принос уља представља збир вишеструких течних фракција, од којих је свака регулисана различитим механизмима формирања и осјетљивошћу на састав смјесе и услове процеса. Иако су приноси појединачних фракција успјешно моделовани коришћењем линеарних, интеракцијских или квадратних чланова, њихово комбиновано понашање уводи нелинеарности које се не могу у потпуности обухватити једноставним линеарним моделом смјесе.

Иако се појединачне фракције производа могу прецизно описати коришћењем комбинованих модела смјесе и процеса, укупни принос уља показао је статистички значајан недостатак подударња због своје композитне природе, што истиче важност моделовања специфичног за фракције за оптимизацију процеса.

7.6. Разој модела приноса гаса

Циљ је развој математичког модела који описује утицај састава смјесе и температуре процеса на принос гаса. Примјењује се комбиновани експериментални дизајн, односно дизајн који је оптимизован за анализу и развој модела истовременог утицаја састава смјесе и неког типичног процесног параметра (температуре у овом случају). Смјеса се састојала од компоненти PE/PP (фактор А) и PS (фактор В), док температура (фактор С) представља процесну промјенљиву. Промјенљива одзива био је принос гаса (фактор 2), изражен у процентима (%).

На основу анализе комбинованог модела, линеарни модел изабран је као најприкладнији приказ експерименталних података. Табела 42 приказује вриједности прилагођености модела.

Табела 42: Вриједности прилагођености модела *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

Mixture Order	Process Order	Mixture p-value	Process p-value	Lack of Fit p-value	Adjusted R ²	Predicted R ²	
L	M	< 0.0001		0.1405	0.7483	0.7127	Suggested

ANOVA анализа варијансе треба да истражи да ли је модел статистички валидан. Анализа је приказана у Табели 43.

F-вриједност модела од 45,60 и одговарајућа р-вриједност испод 0,0001 потврђују статистичку значајност модела. Тест недостатка подударанја није био значајан ($p = 0,1405$), што потврђује да модел адекватно одговара експерименталним подацима.

Табела 43: ANOVA анализа варијансе за гас *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	28.82	1	28.82	45.60	< 0.0001	significant
⁽¹⁾ Linear Mixture	28.82	1	28.82	45.60	< 0.0001	
Residual	8.85	14	0.6319			
Lack of Fit	6.80	8	0.8505	2.50	0.1405	not significant
Pure Error	2.04	6	0.3406			
Cor Total	37.66	15				

Адекватност и валидација модела

Квалитет модела додатно је процијењен коришћењем статистичких параметара прилагођавања. Коефицијент детерминације (R^2) био је 0,7651, што указује да је скоро 77% варијабилности у приносу гасова објашњено моделом. Предвиђена вриједност R^2 од 0,7127 била је у доброј сагласности са прилагођеним R^2 од 0,7483, што потврђује добру предиктивну способност. Адекватна прецизност била је преко 13, што је знатно изнад препоручене минималне вриједности од 4, што указује на повољан однос сигнал-шум. Све претходно наведено указује на поузданост процјењиваног модела у анализи резултата.

Коначни регресиони модел

Коначни регресиони модел у смислу кодираних варијабли изражен је као:

$$\text{Принос гаса} = 10,88 A + 7,14 B \quad (19)$$

Из једначине приноса се види да обе компоненте смјесе повећавају принос гаса.

Модел регресије у стварним јединицама (предвиђање)

За практично предвиђање приноса гаса у стварним условима рада, модел регресије такође је изражен у смислу стварних удјела компоненти:

$$\text{Принос гаса} = 11,3875 A + 2,8843 B \quad (20)$$

Ова једначина може се користити за предвиђање приноса гаса унутар експерименталног домена. Међутим, због скалирања промјенљивих, коефицијенте у овом облику не треба тумачити у смислу релативног значаја фактора.

7.7. RSM графици

Утицај састава смјесе и процесне температуре на принос гаса, течног производа, као и на принос сљедећих фракција: керозина, бензина, дизела, лож уља, пиролитичког уља и гаса испитивани су коришћењем нумеричких вриједности из Табеле 12.

RSM керозина

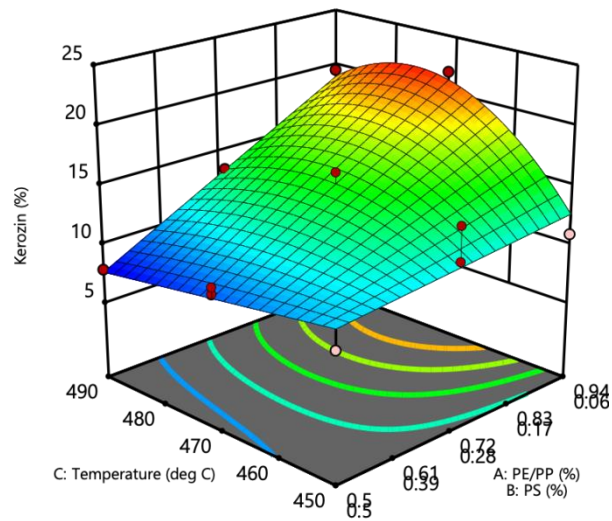
Сљедећа слика представља 3D одзивну површину са пројекцијом контура. Z-оса представља одзив, тј. принос керозинске фракције. Распон је од 7,85% до 21,9%. X- и Y-осе представљају два независна фактора, тј. састав смјесе и процесну температуру. На слици се препознају и црвене и бијеле тачке. Црвене тачке су експерименталне тачке које су изнад предвиђене вриједности, а свијетле тачке су експерименталне тачке испод предвиђене вриједности.

Слика 41 приказује одзивну површину керозинске фракције у функцији састава смјесе и температуре. Керозинска фракција показује изражену нелинеарну зависност, са јасно дефинисаним максимумом унутар експерименталног домена. При ниској температури, принос керозина је низак, као и при високој температури. Такође, исто вриједи и за садржај полистирена (PS). Такође, концентричне и затворене криве на контурном плоту потврђују оправданост примјене квадратног модела, односно уочава се јасна закривљеност површине у подручју већих вриједности фактора, тј. већих удјела PE/PP у смјеси са PS.

Design-Expert® Software
 Component Coding: Actual
 Factor Coding: Actual

Kerosin (%)
 ● Design points above predicted value
 ○ Design points below predicted value
 7.85 21.9

X1 = A: PE/PP
 X2 = B: PS
 X3 = C: Temperature



Слика 40: Дијаграми и контуре модела површине одзива које приказују утицај фактора *A* и *B* на принос керозинске фракције *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

RSM дизел

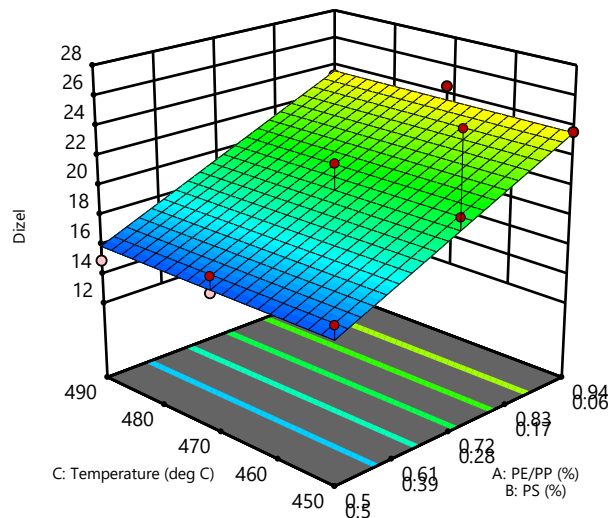
Слика 42 представља 3D одзивну површину са пројекцијом контура. Z-оса представља одзив, тј. принос дизел фракције. Распон је од 14,94% до 26,17%. X- и Y-осе представљају два независна фактора, тј. састав смјесе и процесну температуру. На слици се препознају и црвене и бијеле тачке. Црвене тачке су експерименталне тачке које су изнад предвиђене вриједности, а свијетле тачке су експерименталне тачке испод предвиђене вриједности.

Design-Expert® Software
Component Coding: Actual
Factor Coding: Actual

Dizel

● Design points above predicted value
○ Design points below predicted value
14.94 26.17

X1 = A: PE/PP
X2 = B: PS
X3 = C: Temperature



Слика 41: Дијаграми и контуре модела површине одзива које приказују утицај фактора A и B на принос дизелске фракције *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

Површина је равна, што указује да је коришћен линеарни модел, без закривљености. Вриједности одзива расту од плаве/тиркизне боје ка жутој боји, тј. од нижих ка вишим вриједностима. Ово значи да оба фактора воде ка повећању одзива и да нема антагонистичког ефекта између фактора, а што је у складу са ANOVA анализом. Као што се може видјети на слици, већина тачака налази се близу површине, али ипак се види неколико црвених и неколико свијетлих тачака, изнад, односно испод површине, а што показује благо одступање, које је у складу са статистичким тестирањем модела (недостатком подударности, $p = 0,0188$).

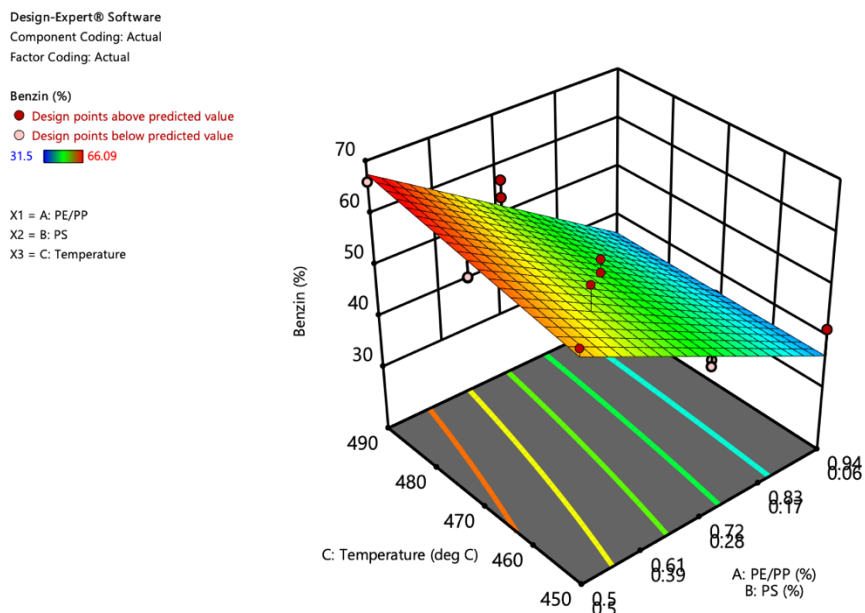
Доња пројекција, контурни плот представљен је паралелним и равномјерно распоређеним линијама (контурама), без закривљености и петљи, без локалног оптимума, што је и уобичајено за линеарне моделе.

RSM бензин

Сљедећа слика представља 3D одзивну површину са пројекцијом контура. Z-оса представља одзив, тј. принос бензинске фракције. Распон је од 31,5% до 66,09%. X- и Y-осе представљају два независна фактора, тј. састав смјесе и процесну температуру. На слици се препознају и црвене и бијеле тачке. Црвене тачке су

експерименталне тачке које су изнад предвиђене вриједности, а свијетле тачке су експерименталне тачке испод предвиђене вриједности.

Слика 43 приказује површину одзива и контурни дијаграм за принос бензина као функције састава смјесе и температуре. Принос бензина монотонно се повећава са повећањем садржаја полистирена (PS), као и са даљим повећањем на вишим температурама. Приближно паралелне контуре указују на то да је одзив адекватно описан линеарним моделом, док нагиб површине потврђује присуство позитивне интеракције између PS и температуре. Експерименталне тачке распоређене су у непосредној близини предвиђене површине, што указује на задовољавајућу адекватност модела.



Слика 42: Дијаграми и контуре модела површине одзива које приказују утицај фактора A и B на принос бензинске фракције *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

RSM лож уље

Сљедећа слика представља 3D одзивну површину са пројекцијом контура. Z-оса представља одзив, тј. принос фракције лож уља. Распон је од 11,12% до 24,11%. X- и Y-осе представљају два независна фактора, тј. састав смјесе и процесну температуру. На слици се препознају и црвене и бијеле тачке. Црвене тачке су експерименталне тачке које су изнад предвиђене вриједности, а свијетле тачке су експерименталне тачке испод предвиђене вриједности.

Слика 44. приказује одзивну површину фракције лож уља у функцији састава смјесе и температуре. Принос лож уља опада са порастом температуре, због крековања тешких компоненти у лакше фракције. Такође, већи садржај PS утиче на смањивање приноса ове фракције. Закривљеност одзивне површине потврђује оправданост примјене квадратног процеса смјесе, иако се максимум не јавља унутар експерименталног домена. Експерименталне тачке су близу површине, те нема систематских одступања.

Design-Expert® Software
Component Coding: Actual
Factor Coding: Actual

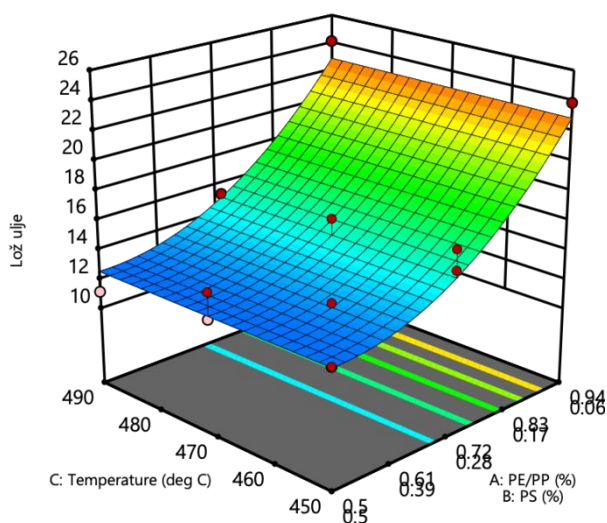
Lož ulje

● Design points above predicted value
○ Design points below predicted value
11.12 24.11

X1 = A: PE/PP

X2 = B: PS

X3 = C: Temperature



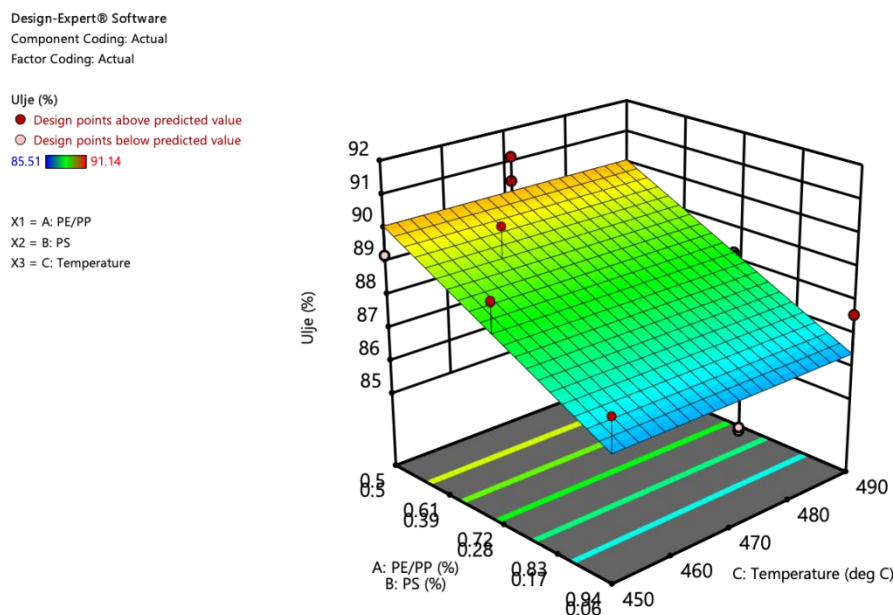
Слика 43: Дијаграми и контуре модела површине одзива које приказују утицај фактора A и B на принос фракције лож уља *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

RSM уље

Сљедећа слика представља 3D одзивну површину са пројекцијом контура. Z-оса представља одзив, тј. укупан принос уља. Распон је од 85,51% до 91,14%. X- и Y-осе представљају два независна фактора, тј. састав смјесе и процесну температуру. На слици се препознају и црвене и бијеле тачке. Црвене тачке су експерименталне тачке које су изнад предвиђене вриједности, а свијетле тачке су експерименталне тачке испод предвиђене вриједности.

Слика 45 приказује одзивну површину укупног приноса уља у функцији састава смјесе и температуре. У истраживаном експерименталном домену, укупан принос уља показује линеарну зависност. Укупан принос уља слабо је осјетљив на

промјене састава смјесе и промјене температуре унутар експерименталног домена. Укупан принос уља представља збир више фракција које се у зависности од промјене састава смјесе и температуре понашају супротно, те се ефекти међусобно компензују, што резултује линеарним одзивом у овом домену. Стога је површина равна, а контуре су паралелне, отворене линије.



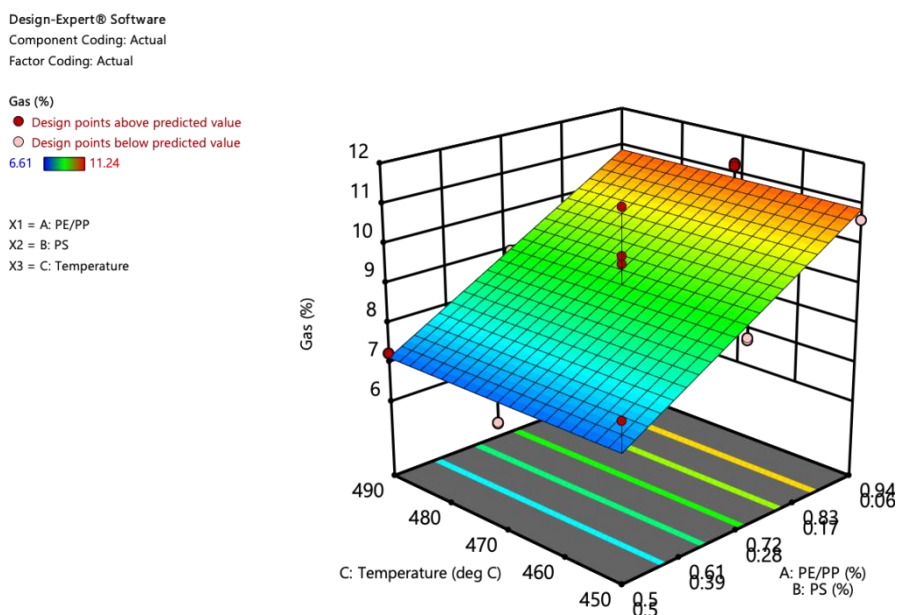
Слика 44: Дијаграми и контуре модела површине одзива које приказују утицај фактора *A* и *B* на укупан принос уља*(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

Повећањем температуре долази до благог пада укупне количине уља, а са повећањем удјела PS долази до благог пораста количине произведеног уља. Промјене су мале, стога је битно нагласити да се распоdjела унутар ове фазе производа мијења са условима реакције, али да је сам процес пиролизе генерално високо селективан ка течним производима.

RSM гаса

Сљедећа слика представља 3D одзивну површину са пројекцијом контура. Z-оса представља одзив, тј. укупан принос гасовитих производа. Распон је од 6,61% до 11,24%. X- и Y-осе представљају два независна фактора, тј. састав смјесе и процесну температуру. На слици се препознају и црвене и бијеле тачке. Црвене тачке су

експерименталне тачке које су изнад предвиђене вриједности, а свијетле тачке су експерименталне тачке испод предвиђене вриједности.



Слика 45: Дијаграми и контуре модела површине одзива које приказују утицај фактора *A* и *B* на укупан принос гасовитих производа *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

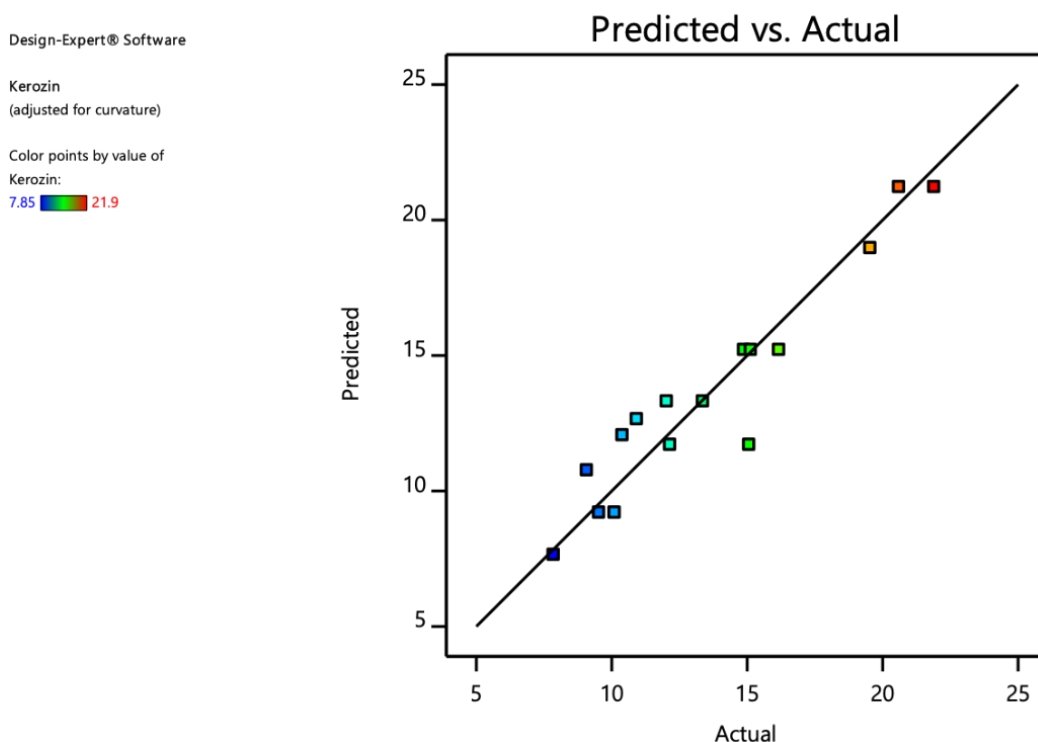
Слика 46 приказује одзивну површину приноса гаса у функцији састава смјесе и температуре. Принос гаса повећава се са порастом температуре и у мањој мјери расте повећањем удјела PS, што показује да су интензивније секундарне реакције крековања при вишим температурама процеса. Површина на графику је равна, што потврђује да је коришћење линеарног модела адекватно за испитивани домен.

7.7.1. Приказ стварних и предвиђених вриједности

Овај приказ представља квалитет модела, тј. како математички модел предвиђа експерименталне резултате. На *x*-оси представљене су експерименталне вриједности, тј. измјерене вриједности, док су на *y*-оси приказане предвиђене, моделоване вриједности. Боја тачке означава интензитет приноса испитиване фракције. Дијагонална линија представља идеално слагање.

– Керозин

Слика 47 приказује однос између експериментално измјерених и моделом предвиђених вриједности приноса керозинске фракције. Тачке су на или близу дијагонале, што представља добро слагање модела и експеримента. Такође може се увидјети јасан линеарни тренд, са малим и систематски неасиметричним одступањима. Ово потврђује адекватност квадратног модела.



Слика 46: Паритет за керозинску фракцију *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

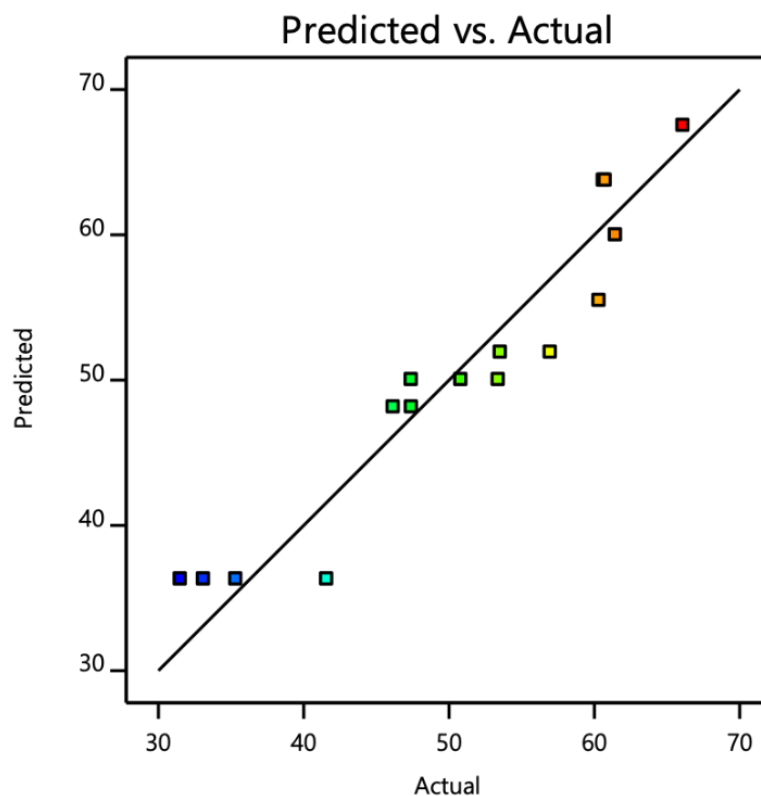
– Бензин

На Слици 48 представљен је паритет за бензинску фракцију и представља слагање експериментално измјерених и моделом предвиђених вриједности приноса бензинске фракције. Из датог графика може се видјети да модел успјешно описује основни тренд промјене приноса, уз одступања на екстремним вриједностима. Ово се може објаснити сложеним реакцијама које доводе до формирања бензинске фракције.

Design-Expert® Software

Benzin
(adjusted for curvature)

Color points by value of
Benzin:
31.5 66.09



Слика 47: Паритет за бензинску фракцију *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

– Дизел

На Слици 49 представљен је паритет за дизелску фракцију и показује добро слагање између експерименталних података и предвиђања модела, без очигледних систематских одступања. Такође, графикон не показује закривљење. Постоје одређена одступања (у нижем подручју одзива), док су средње и више вриједности боље предвиђене.

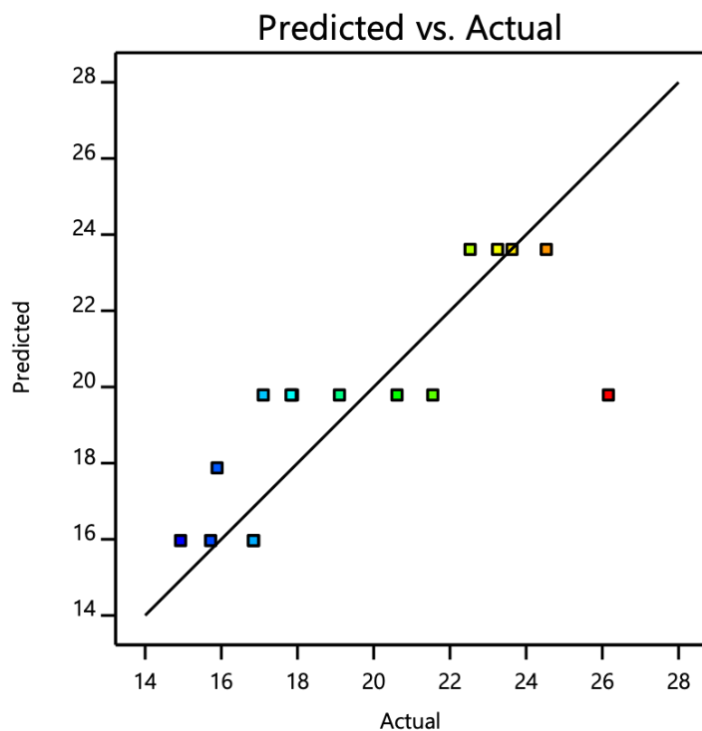
Design-Expert® Software

Dizel

Color points by value of

Dizel:

14.94 26.17



Слика 48: Паритет за дизелску фракцију *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

– Лож уље

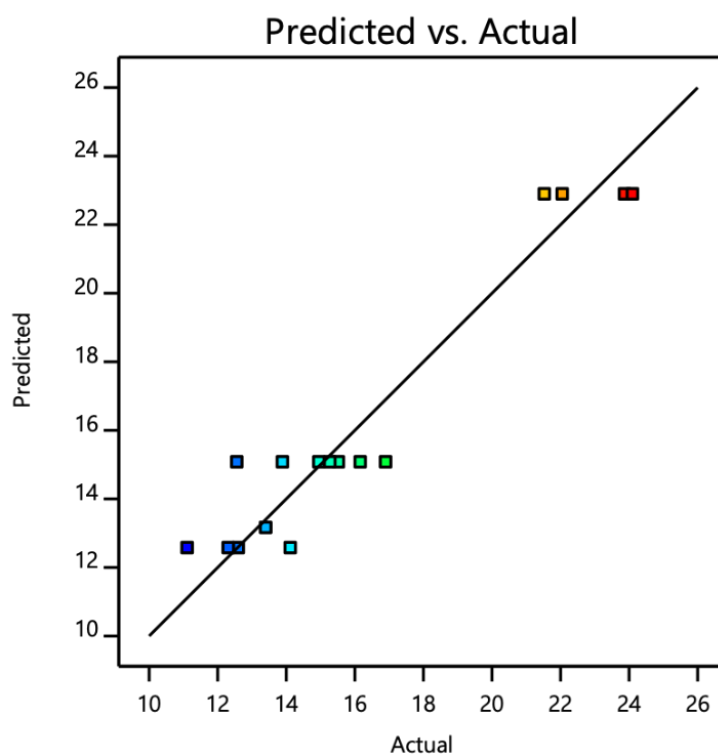
На Слици 50 представљен је паритет за принос лож уља и показује веће расипање у поређењу са фракцијама дизела и бензина, што се може објаснити сложеним путевима формирања ове фракције и њеној осјетљивости на секундарне реакције крековања. Ипак, модел обухвата цјелокупан тренд унутар испитиваног домена.

Design-Expert® Software

Lož ulje

Color points by value of
Lož ulje:

11.12 24.11



Слика 49: Паритет за фракцију лож уља *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

– Пиролитичко уље

На Слици 51 представљен је паритет стварног у односу на предвиђени принос пиролитичког уља и показује одлично слагање између експерименталних и моделом предвиђених вриједности, потврђујући предиктивну способност модела у експерименталном домену. Мања одступања се могу примијетити у средњем опсегу и приписују се експерименталној варијабилности.

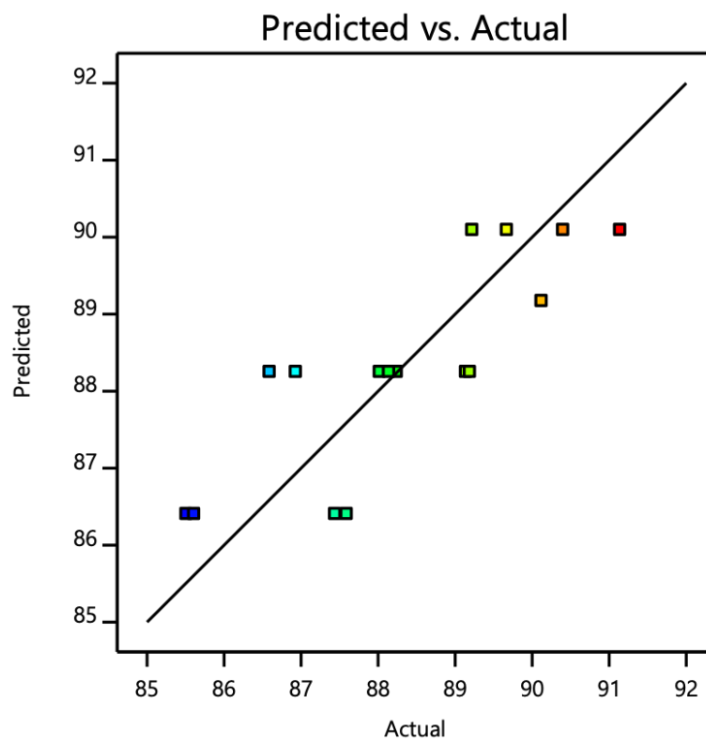
Design-Expert® Software

Ulje

Color points by value of

Ulje:

85.51 91.14



Слика 50: Паритет за пиролизничко уље *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

– Гас

На Слици 52 представљен је паритет за фракцију гаса и представља слагање између експериментално измјерених и моделом предвиђених вриједности приноса гасовите фракције. Као што се може видјети на графикону, већина тачака је релативно близу дијагонале. Гасна фракција настаје кроз секундарне реакције и осјетљива је на температурне промјене.

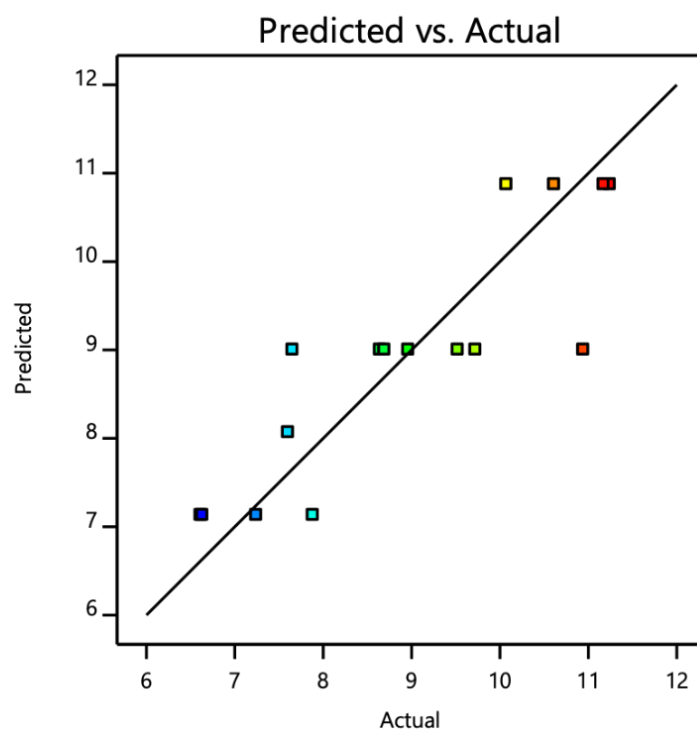
Design-Expert® Software

Gas

Color points by value of

Gas:

6.61 11.24



Слика 51: Паритет за фракцију гаса *(Design Expert 11, Stat-Ease, USA)

8. ДИСКУСИЈА

Анализа расподеле фракција показује да састав смјесе има највећи утицај на принос бензинске фракције, при чему се максимални приноси добијају при удјелу полистирена око 50%. Са порастом температуре долази до помјерања расподеле ка лакшим производима, али без линеарног тренда, тј. ово указује на постојање оптималних услова процеса. Керозин и дизел (средње фракције) заступљене су највише при ниском удјелу полистирена, док чисте смјесе полиолефина и полистирена фаворизују формирање тешке фракције.

Анализа дестилационих кривих и расподеле фракција показује да температура реакције и састав полимерне смјесе имају снажан и међусобно зависан утицај на структуру производа пиролизе. Експериментални резултати показују да повећање удјела PS доводи до значајног пораста бензинске фракције, при чему се максимални приноси добијају при средњим вриједностима удјела PS, док даљи пораст води ка смањењу бензинске фракције и повећању тешког остатка. Овакво понашање указује на постојање оптималних процесних услова. Керозинска фракција потиче из разлагања полиолефинске смјесе, док повишена температура и присуство PS доводе до даљег крековања ка лакшим производима, што се у моделу одражава кроз интеракционе и квадратне чланове, те уочава као закривљеност одзивне површине. Дизелска фракција у највећој мјери потиче од разлагања полиолефинске смјесе, при чему се у експерименталном температурном опсегу принос ове фракције мијења линеарно са саставом, без израженог температурног ефекта. Полиолефини значајно доприносе тешкој фракцији, док мјешавина полиолефина и PS доводи до смањења приноса тешке фракције. На овај начин, RSM модели квантитативно описују експериментално уочене трендове и потврђују могућност контроле расподеле фракција избором одговарајућих процесних услова.

Литературни подаци јасно указују на значајан синергетски ефекат између полистирена и смјесе отпадне пластике богате полиолефинима. Показано је да постоји синергетски ефекат у ко-пиролизи полистирена и полиетилена који утиче на понашање пиролизе и производе пиролизе. Утврђено је да сегменти ланца полистирена који садрже двоструке везе $C=C$, настале пиролизом полистирена, покрећу пиролизу полиетилена током ко-пиролизе мјешавине полистирена и полиетилена, што резултује унапређењем температуре завршетка реакције пиролизе. Због овог смањења температуре завршетка пиролизе за 19,8 K, просјечна енергија

активације ко-пиролизе је смањена за око 14%, што утиче на повећање количине произведеног пиролитичког уља (172).

Доказано је да додатак PS енергија активације при пиролизи PE, чиме се олакшава термичка деградација полиолефина (173). Такође, копирилиза PE и PS у односу 50/50% доводи до повећања приноса течних производа у поређењу са пиролизом појединачних полимера, што исто показује постојање позитивног интеракционог ефекта између ових компоненти. Слични резултати добијени су и за смјесу PS, PP и PE у односу 50/25/25%, гдје је забиљежено повећање приноса течних и гасовитих производа, уз истовремено смањивање формирања воска, који је карактеристичан производ пиролизе самог PE. Оваква конверзија PE у течну уљу умјесто воска након мијешања са PS је посљедица производње слободних радикала из PS пластике (111).

Резултати добијени у овом раду потврђују наведене литературне налазе, те их додатно квантификују у смислу развоја одговарајућих статистички значајних математичких модела. Експериментална анализа показала је да повећање удјела полистирена значајно утиче на расподелу продуката пиролизе, посебно фаворизујући формирање лакших фракција, укључујући бензинску фракцију. Овај тренд је у складу са склоношћу PS да се разграђује путем деполимеризације и формира стабилне ароматичне продукте нижих температура кључања. Истовремено, повећање удјела полиолефинске смјесе, доводи до повећања удјела тежих фракција, укључујући дизелску и уљну фракцију, што је посљедица њихове склоности ка случајном цијепању ланца и формирању дуголанчаних алифатских угљоводоника.

RSM анализа проведена у овом раду, односно развијање одговарајућих математичких модела, додатно потврђује ове ефекте кроз статистички значајне коефицијенте модела. Позитиван коефицијент фактора B (PS) у моделу за принос бензинске фракције указује да повећање удјела PS фаворизује формирање лакших фракција, што је у складу са литературним подацима о високој конверзији PS у течне ароматичне продукте (111,174). С друге стране, позитивни коефицијенти фактора A (HDPE/LDPE/PP) у моделима за дизелску и тешку фракцију потврђују да полиолефини доприносе формирању тежих продуката пиролизе, што је такође у складу са истраживањима (175,176).

У складу са налазима Страка и сарадника (177), који су показали да полистиренски радикали подстичу деградацију полиолефина, резултати овог рада

указују на значајан интеракциони ефекат између састава смјесе и температуре, што је потврђено постојањем статистички значајних интеракционих чланова у моделима. Ови резултати потврђују да је пиролиза смјесе пластика комплексан процес у којем састав смјесе не утиче само на укупан принос, него и на распоdjелу у оквиру течне фазе.

Литературни наводи (178) показују да повећање удјела полиетилена доводи до смањења приноса течних производа и повећања гасовитих продуката. Резултати ове дисертације показују такође да повећање удјела полиолефинске смјесе смањује приносе лакших течних фракција, док повећање удјела полистирена фаворизује формирање бензенске фракције. Овај тренд потврђен је и RSM моделом, гдје је фактор PS имао позитиван утицај на приносе бензинске фракције, што потврђује склоност PS ка формирању течних ароматичних продуката у односу на полиолефине.

Анулигве и сарадници (179) дали су критички преглед термалне пиролизе мјешовите отпадне пластике који садржи LDPE, HDPE, PP, PS. Аутори истичу да синергијски ефекти између полиолефина и полистирена значајно утичу на принос и квалитет течних производа, при чему олефини (водоником богати полимери), стабилизују ароматичне фрагменте настале разлагањем полистирена и на тај начин долази до смањивања формирања гасне фазе и повећања приноса течне фазе производа. Пиролиза мјешовите пластике без употребе катализатора може да резултује високим приносима течне фазе, у распону од 60 до 85 wt%, у зависности од састава смјесе и процесних услова.

Резултати добијени у овом раду у доброј су сагласности са налазима из литературе представљеним у прегледном раду (179), у којем је такође наведено да повећање удјела полистирена доводи до значајног раста бензинске фракције. Такође, наведено је да повећање удјела полиолефинске смјесе фаворизује формирање керозинске, дизелске и тешке фракције, што додатно потврђује да полиолефини имају значајну улогу у генерисању алифатских угљоводоника. Такође, уочено је да комбинација полиолефина и полистирена може да смањи принос тешке фракције и повећа удио лакших производа, што додатно потврђује да пиролиза смјесе пластике није само прост збир понашања појединачних полимера, већ и комплексан процес са израженим међусобним утицајима компоненти.

Укупно посматрано, резултати овог рада су у доброј сагласности са литературом и додатно кванитативно потврђују да повећање удјела полистирена

фаворизује формирање лакших фракција, док повећање удјела полиолефина доприноси формирању тежих фракција, при чему температура додатно модификује ове ефекте.

Истраживање је утемељено на четири хипотезе, а које су постављене у почетној фази истраживања, а испитане и доказане су кроз теоријски и експериментални дио овог рада.

Хипотеза 1: Пиролизом отпадне пластике у реактору са фиксним слојем може се добити вриједан производ – пиролитичко уље.

Кроз експериментално истраживање, показано је да се у реактору развијеном на Технолошком факултету Универзитета у Бањој Луци може добити вриједан производ – пиролитичко уље. Кроз све експерименте добијено је пиролитичко уље, а од самог односа почетних сировина и експерименталних услова зависио је принос уља, гаса и чврстог остатка, као и принос одређених фракција (бензинске, дизелске, керозинске, тешког уља).

Хипотеза 2: Додавање полистирена побољшава резултате пиролизе смјесе отпадне пластике у смислу повећања приноса пиролитичког уља и повећање квалитета производа.

Додавање полистирена при пиролизи отпадне пластике даје позитиван ефекат, тј. повећава принос бензинске фракције, односно лакших фракција. Сами полиолефини дају висок принос воска и повећавају приносе тежих фракција, док полистирен утиче на стварање лакших фракција. Такође, литературни подаци потврђују да додавање полистирена или пиролиза самог полистирена даје висок принос течних ароматичних производа.

Хипотеза 3: Примјеном методологије одзивних површина (RSM) могуће је развити математички модел који ће да симулира заједнички утицај додатка PS и температуре пиролизе на принос и расподелу производа пиролизе смјесе отпадне пластике у реактору са фиксним слојем.

Ова хипотеза је у потпуности потврђена, јер је за сваку фракцију (бензинску, керозинску, дизелску, тешко уље) и принос пиролизног уља и гаса развијени су математички модели који имају статистички значајне коефицијенте и који описују утицај удјела полистирена и температуре пиролизе на расподелу продуката. Такође, идентификовани су интеракциони ефекти, добијена је добра корелација између стварних и предвиђених вриједности. Валидација модела је урађена преко графика паритета. Овим је доказано да RSM модел може симулирати понашање система у испитиваном домену.

Хипотеза 4: Развијени математички модел може да послужи за оптимизацију избора удјела PS у смјеси отпадне пластике и температуре пиролизе у реактору са фиксним слојем.

Хипотеза 4 је потврђена, јер развијени математички модели омогућавају одређивање оптималних процесних услова за постизање расподеле продуката пиролизе. Анализом модела и уважавајући комплементарност фактора A и B, пронађени су оптимални услови за максимални принос појединачних фракција. Максимални принос бензинске фракције се постиже при удјелу полистирена од 50% и температури од 490 °C, док су максимални приноси дизелске и тешке фракције при високом удјелу полиолефинске смјесе (94%) и нижим температурама. Максимални керозински принос добија се при средњој температури (470 °C) и средњем удјелу полистирена (28%). Принос фракције уља расте линеарно са порастом удјела полистирена, тако је да максимум принос уља добијен при удјелу полистирена од 50%, док принос гаса расте са порастом удјела полиолефина.

9. ЗАКЉУЧАК

У завршном дијелу рада сумирани се кључни резултати и сазнања до којих се дошло током истраживања. На основу претходно изложених разматрања и проведених анализа, могуће је сагледати у којој мјери су остварени постављени циљеви и хипотезе рада, као и какав је значај добијених резултата у ширем контексту посматране проблематике. У наставку поглавља износе се завршна разматрања и закључци који произилазе из проведеног истраживања, као и могући правци даљих истраживања.

9.1. Закључна разматрања

Кроз теоријски дио рада, ово истраживање обухватило је анализу процеса пиролизе отпадне пластике кроз литературну анализу и анализу досадашњих студија. Такође, дат је преглед најчешће коришћених врста отпадне пластике и технологија управљања отпадном пластиком. Прегледом правних аката Европске уније дати су оквири у којима су се кретали циљеви Европске уније у смислу смањивања и регулисања отпадне пластике. Након чега су представљени процес и врсте пиролизе пластике, механизми овог процеса у зависности од врсте полимера, врсте реактора и параметри који утичу процес. Значајно мјесто заузима и преглед термогравиметријских процеса пиролизе пластике, јер се на овај начин добија увид у саму кинетику процеса пиролизе. Прегледом доступне и релевантне литературе, увиђа се позитиван утицај додатка полистирена при пиролизи отпадне пластике.

Експерименталним истраживањем доказано је да је могуће извести пиролизу отпадне пластике у реактору са фиксним слојем развијеним на Технолошком факултету Универзитета у Бањој Луци. Изведено је 19 експеримената са различитим почетним параметрима реакције. Коришћен је фиксни састав смјесе отпадне пластике HDPE, LDPE, PP, у различитим омјерима, а који одговарају доступним стварним подацима. Уз помоћ, симулиране дестилације са гасном хроматографијом (ASTM D2887), успјешно су идентификоване и квантификоване сљедеће фракције: бензинска, дизелска, керозинска и фракција тешког уља. Док су методом инфрацрвене спектроскопије са Фуријевом трансформацијом (FTIR) идентификоване карактеристичне хемијске везе односно одговарајуће групе присутних једињења.

Методологијом одзивних површина успјешно је оптимизован процес пиролизе отпадне пластике, тј. развијени су одговарајући математички модели који описују

утицај додатка полистирена на приносе процеса. Такође, описан је и утицај процесне температуре на приносе реакције.

Из проведених експеримената и развијених модела, могу се извући следећи закључци:

- На принос керозина највише утиче удио полиолефина, а затим удио полистирена. Такође показане су и позитивне интеракције између компонената полиолефина и температура, међутим присуство квадратног температурног члана показује да претјерано високе температуре доводе до смањивања приноса керозина и подстичу секундарне реакције крековања.
- На принос бензинске фракције највише утиче компонента полистирена, а затим полиолефини, али постоји и позитивна интеракција између полистирена и температуре. У овом случају нема квадратног температурног члана, што значи да у испитиваном домену, на формирање бензина примарно утиче састав смјесе.
- У поређењу са претходне двије фракције, принос дизела првенствено је одређен саставом смјесе, те нису показани температурни ефекти.
- Принос лож уља је под великим утицајем састава смјесе, али истовремено повећање обје компоненте смањује принос ове фракције.
- Укупни принос уља је сума вишеструких течних фракција, које су појединачно моделоване, међутим комбиновано понашање уводи нелинеарности које се не могу потпуно објединити у испитиваном моделу.
- На принос гасовитих производа утичу обје компоненте, с тим да је утицај полиолефинске компоненте израженији од полистирена.
- Принос чврстог остатка приказан је као аритметичка средина свих спроведених експеримената.

На основу добијених резултата може се закључити да је састав смјесе кључни фактор у одређивању расподеле производа, док температура има селективан и фракционо зависан утицај, што указује на значај пажљиве оптимизације процесних услова ради постизања жељене структуре и максималног укупног приноса течних производа.

9.2. Правци даљих истраживања

Могући правци даљих истраживања могу обухватити неке од сљедећих аспеката као што је детаљна хемијска карактеризација свих добијених течних фракција (нпр. FTIR) ради утврђивања састава, квалитета и могућности директне примјене или даље дораде течних производа. Поред тога може се урадити и процјена енергетске ефикасности и економске оправданости процеса, и потенцијал индустријске примјене. Такође, могло би се урадити и испитивање утицаја скалирања процеса са лабораторијског на пилот или индустријски ниво, са посебним освртом на контролу температуре, времена задржавања као и на квалитет завршних производа.

Ови правци истраживања би могли допринијети бољем и дубљем разумијевању механизма процеса, а омогућили би и техничку и економску оптимизацију у реалним условима примјене.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lebreton L, Andrady A. Future scenarios of global plastic waste generation and disposal. *Palgrave Commun.* 2019 Jan 29;5(1):6. doi:10.1057/s41599-018-0212-7
2. Plastics Europe. *Plastics - the Facts 2021* An analysis of European plastics production, demand and waste data.
3. Miandad R, Barakat MA, Aburizaiza AS, Rehan M, Nizami AS. Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. *Process Saf Environ Prot.* 2016 Jul;102:822–38. doi:10.1016/j.psep.2016.06.022
4. Papuga S, Djurdjevic M, Ciccioli A, Vecchio Cipriotti S. Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste and Molecular Symmetry Effects: A Review. *Symmetry.* 2023;15(1):38. doi:10.3390/sym15010038
5. Thompson RC, Swan SH, Moore CJ, Vom Saal FS. Our plastic age. *Philos Trans R Soc B Biol Sci.* 2009 Jul 27;364(1526):1973–6. doi:10.1098/rstb.2009.0054
6. Chamas A, Moon H, Zheng J, Qiu Y, Tabassum T, Jang JH, et al. Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustain Chem Eng.* 2020 Mar 9;8(9):3494–511. doi:10.1021/acssuschemeng.9b06635
7. Okunola A A, Kehinde I O, Oluwaseun A, Olufiropo E A. Public and Environmental Health Effects of Plastic Wastes Disposal: A Review. *J Toxicol Risk Assess.* 2019 Apr 12;5(2). doi:10.23937/2572-4061.1510021
8. EUROSTAT. *Waste Statistics* [Internet]. 2024. Available from: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics#Waste_treatment
9. *Plastic waste and recycling in the EU: facts and figures* [Internet]. European Parliament; 2018 [cited 2025 Apr 23]. Available from: <https://www.europarl.europa.eu/topics/en/article/20181212STO21610/plastic-waste-and-recycling-in-the-eu-facts-and-figures>
10. *Sustainable waste management: what the EU is doing* [Internet]. European Parliament; 2018 [cited 2025 Apr 23]. Available from: <https://www.europarl.europa.eu/topics/en/article/20180328STO00751/sustainable-waste-management-what-the-eu-is-doing>
11. Idumah CI, Nwuzor IC. Novel trends in plastic waste management. *SN Appl Sci.* 2019 Oct 15;1(11):1402. doi:10.1007/s42452-019-1468-2
12. Morici E, Dintcheva NTz. Recycling of Thermoset Materials and Thermoset-Based Composites: Challenge and Opportunity. *Polymers.* 2022 Oct 4;14(19):4153. doi:10.3390/polym14194153

13. Pan D, Su F, Liu C, Guo Z. Research progress for plastic waste management and manufacture of value-added products. *Adv Compos Hybrid Mater*. 2020 Dec;3(4):443–61. doi:10.1007/s42114-020-00190-0
14. Evode N, Qamar SA, Bilal M, Barceló D, Iqbal HMN. Plastic waste and its management strategies for environmental sustainability. *Case Stud Chem Environ Eng*. 2021 Dec;4:100142. doi:10.1016/j.cscee.2021.100142
15. Drzyzga O, Prieto A. Plastic waste management, a matter for the ‘community’. *Microb Biotechnol*. 2019 Jan;12(1):66–8. doi:10.1111/1751-7915.13328
16. Siddiqui J, Pandey G. A Review of Plastic Waste Management Strategies. *Int Res J Environ Sci*. 2013 Dec;2(12):84–8.
17. Plastic Waste Disposal and Reuse of Plastic Waste. In: *Bioremediation Technology for Plastic Waste* [Internet]. Singapore: Springer Singapore; 2019 [cited 2025 Sep 27]. p. 21–30. Available from: http://link.springer.com/10.1007/978-981-13-7492-0_3 doi:10.1007/978-981-13-7492-0_3
18. He P, Chen L, Shao L, Zhang H, Lü F. Municipal solid waste (MSW) landfill: A source of microplastics? -Evidence of microplastics in landfill leachate. *Water Res*. 2019 Aug;159:38–45. doi:10.1016/j.watres.2019.04.060
19. Maisels A, Hiller A, Simon F. Chemisches Recycling für Kunststoffe: Status und Perspektiven. *Chem Ing Tech*. 2021 Nov;93(11):1742–50. doi:10.1002/cite.202100115
20. Lam SS, Liew RK, Jusoh A, Chong CT, Ani FN, Chase HA. Progress in waste oil to sustainable energy, with emphasis on pyrolysis techniques. *Renew Sustain Energy Rev*. 2016 Jan;53:741–53. doi:10.1016/j.rser.2015.09.005
21. Schade A, Melzer M, Zimmermann S, Schwarz T, Stoewe K, Kuhn H. Plastic Waste Recycling—A Chemical Recycling Perspective. *ACS Sustain Chem Eng*. 2024 Aug 19;12(33):12270–88. doi:10.1021/acssuschemeng.4c02551
22. Cai Z, Li M, Zhu Z, Wang X, Huang Y, Li T, et al. Biological Degradation of Plastics and Microplastics: A Recent Perspective on Associated Mechanisms and Influencing Factors. *Microorganisms*. 2023 Jun 26;11(7):1661. doi:10.3390/microorganisms11071661
23. Daniels C, Ramos J. *Microbial Biotechnology* from medicine to bacterial population dynamics. *Microb Biotechnol*. 2009 May;2(3):304–7. doi:10.1111/j.1751-7915.2009.00110.x
24. Bharti GR, Sharma R. Analysis of plastic waste management: Utilization, issues & solutions. *Mater Today Proc*. 2021;45:3625–32. doi:10.1016/j.matpr.2020.12.1151
25. Beghetto V, Gatto V, Samiolo R, Scolaro C, Brahimi S, Facchin M, et al. Plastics today: Key challenges and EU strategies towards carbon neutrality: A review. *Environ Pollut*. 2023 Oct;334:122102. doi:10.1016/j.envpol.2023.122102

26. Папуга С. Малозагађујуће технологије и чистија производња. Универзитет у Бањој Луци; 2022. 222 p.
27. Sachs J. The age of sustainable development. New York: Columbia University Press; 2015. 543 p.
28. Srbija | United Nations Development Programme [Internet]. [cited 2026 Apr 18]. Available from: <https://www.undp.org/sr/serbia>
29. Legal basis | EXPRA [Internet]. [cited 2026 Apr 18]. Available from: <https://expa.eu/legal-basis/>
30. First circular economy action plan [Internet]. European Commission. Available from: https://environment.ec.europa.eu/topics/circular-economy/first-circular-economy-action-plan_en
31. Circular Economy [Internet]. European Commission. Available from: https://environment.ec.europa.eu/strategy/circular-economy_en
32. Plastics Strategy - Environment - European Commission [Internet]. 2026 [cited 2026 Apr 18]. Available from: https://environment.ec.europa.eu/strategy/plastics-strategy_en
33. Shah HH, Amin M, Iqbal A, Nadeem I, Kalin M, Soomar AM, et al. A review on gasification and pyrolysis of waste plastics. *Front Chem.* 2023 Feb 3;10. doi:10.3389/fchem.2022.960894
34. Papari S, Bamdad H, Berruti F. Pyrolytic Conversion of Plastic Waste to Value-Added Products and Fuels: A Review. *Materials.* 2021 May 16;14(10):2586. doi:10.3390/ma14102586
35. Hazrat MA, Rasul MG, Khan MMK, Azad AK, Bhuiya MMK. Utilization of Polymer Wastes as Transport Fuel Resources- a Recent Development. *Energy Procedia.* 2014;61:1681–5. doi:10.1016/j.egypro.2014.12.191
36. Kusenbergh M, Eschenbacher A, Djokic MR, Zayoud A, Ragaert K, De Meester S, et al. Opportunities and challenges for the application of post-consumer plastic waste pyrolysis oils as steam cracker feedstocks: To decontaminate or not to decontaminate? *Waste Manag.* 2022 Feb;138:83–115. doi:10.1016/j.wasman.2021.11.009
37. Matuszewska A, Owczuk M, Biernat K. Current Trends in Waste Plastics' Liquefaction into Fuel Fraction: A Review. *Energies.* 2022 Apr 7;15(8):2719. doi:10.3390/en15082719
38. Czajczyńska D, Anguilano L, Ghazal H, Krzyżyńska R, Reynolds AJ, Spencer N, et al. Potential of pyrolysis processes in the waste management sector. *Therm Sci Eng Prog.* 2017 Sep;3:171–97. doi:10.1016/j.tsep.2017.06.003

39. Lee JE, Lee D, Lee J, Park YK. Current methods for plastic waste recycling: Challenges and opportunities. *Chemosphere*. 2025 Feb;370:143978. doi:10.1016/j.chemosphere.2024.143978
40. Thiounn T, Smith RC. Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste. *J Polym Sci*. 2020 May 15;58(10):1347–64. doi:10.1002/pol.20190261
41. Soni VK, Singh G, Vijayan BK, Chopra A, Kapur GS, Ramakumar SSV. Thermochemical Recycling of Waste Plastics by Pyrolysis: A Review. *Energy Fuels*. 2021 Aug 19;35(16):12763–808. doi:10.1021/acs.energyfuels.1c01292
42. Brydson JA. *Plastics materials*. 7th ed. Oxford Auckland Boston [etc.]: Butterworth-Heinemann; 1999.
43. Odian G. *Principles of Polymerization* [Internet]. 1st edn. Wiley; 2004 [cited 2026 Jun 25]. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/047147875X> doi:10.1002/047147875X
44. Lynwood C. *Polystyrene: Synthesis, Characteristics and Applications*. Hauppauge: Nova Science Publishers, Incorporated; 2014. 1 p.
45. Priddy D, Scheirs J, editors. *Modern styrenic polymers: polystyrenes and styrenic copolymers*. Chichester, West Sussex, England Hoboken, NJ: J. Wiley; 2003. 1 p. (Wiley series in polymer science).
46. Anuar Sharuddin SD, Abnisa F, Wan Daud WMA, Aroua MK. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Convers Manag*. 2016 May;115:308–26. doi:10.1016/j.enconman.2016.02.037
47. Babu AR, Singh RK. A STUDY OF DEGRADATION AND LIQUEFACTION OF WASTE PLASTICS. 10.
48. Yan G, Jing X, Wen H, Xiang S. Thermal Cracking of Virgin and Waste Plastics of PP and LDPE in a Semibatch Reactor under Atmospheric Pressure. *Energy Fuels*. 2015 Apr 16;29(4):2289–98. doi:10.1021/ef502919f
49. Vollmer I, Jenks MJF, Roelands MCP, White RJ, Van Harmelen T, De Wild P, et al. Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste. *Angew Chem Int Ed*. 2020 Sep;59(36):15402–23. doi:10.1002/anie.201915651
50. Hussein ZA, Shakor ZM, Alzuhairi M, Al-Sheikh F. Thermal and catalytic cracking of plastic waste: a review. *Int J Environ Anal Chem*. 2023 Dec 20;103(17):5920–37. doi:10.1080/03067319.2021.1946527
51. Al-Salem SM, Antelava A, Constantinou A, Manos G, Dutta A. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *J Environ Manage*. 2017 Jul;197:177–98. doi:10.1016/j.jenvman.2017.03.084

52. Gebre SH, Sendeku MG, Bahri M. Recent Trends in the Pyrolysis of Non-Degradable Waste Plastics. *ChemistryOpen*. 2021 Dec;10(12):1202–26. doi:10.1002/open.202100184
53. Dhaniswara TK, Sardi B, Juliastuti SR, Mahfud M. Non-catalytic and catalytic pyrolysis of polystyrene, polypropylene, and polyethylene for liquid fuel production using a reactor integrated with a fractionation column. *Clean Waste Syst*. 2025 Jun;11:100305. doi:10.1016/j.clwas.2025.100305
54. Almeida D, Marques M de F. Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste. *Polímeros*. 2016 Mar 4;26(1):44–51. doi:10.1590/0104-1428.2100
55. Pinto F, Costa P, Gulyurtlu I, Cabrita I. Pyrolysis of plastic wastes. 1. Effect of plastic waste composition on product yield. *J Anal Appl Pyrolysis*. 1999 Jul;51(1–2):39–55. doi:10.1016/S0165-2370(99)00007-8
56. Yansaneh OY, Zein SH. Latest Advances in Waste Plastic Pyrolytic Catalysis. *Processes*. 2022 Mar 31;10(4):683. doi:10.3390/pr10040683
57. Butler E, Devlin G, McDonnell K. Waste Polyolefins to Liquid Fuels via Pyrolysis: Review of Commercial State-of-the-Art and Recent Laboratory Research. *Waste Biomass Valorization*. 2011 Aug;2(3):227–55. doi:10.1007/s12649-011-9067-5
58. Kabeyi MJB, Olanrewaju OA. Review and Design Overview of Plastic Waste-to-Pyrolysis Oil Conversion with Implications on the Energy Transition. Hustad JE, editor. *J Energy*. 2023 May 22;2023:1–25. doi:10.1155/2023/1821129
59. Eze WU, Department of Polymer Technology, Nigerian Institute of Leather and Science Technology, P.M.B. 1034, Zaria, Nigeria, Umunakwe R, Obasi HC, Ugbaja MI, Uche CC, et al. Plastics waste management: A review of pyrolysis technology. *Clean Technol Recycl*. 2021;1(1):50–69. doi:10.3934/ctr.2021003
60. Hasan MM, Haque R, Jahirul MI, Rasul MG. Pyrolysis of plastic waste for sustainable energy Recovery: Technological advancements and environmental impacts. *Energy Convers Manag*. 2025 Feb;326:119511. doi:10.1016/j.enconman.2025.119511
61. Gao F. Pyrolysis of Waste Plastics into Fuels [Internet]. 2010. doi:10.26021/3251
62. Gholizadeh M, Li C, Zhang S, Wang Y, Niu S, Li Y, et al. Progress of the development of reactors for pyrolysis of municipal waste. *Sustain Energy Fuels*. 2020;4(12):5885–915. doi:10.1039/D0SE01122C
63. Djurdjevic M, Papuga S, Kolundzija A. Analysis of the thermal behavior of a fixed bed reactor during the pyrolysis process. *Hem Ind*. 2023;(00):24–24. doi:10.2298/HEMIND221217024D
64. Talwar P, Agudelo MA, Nanda S. Pyrolysis Process, Reactors, Products, and Applications: A Review. *Energies*. 2025 Jun 5;18(11):2979. doi:10.3390/en18112979

65. Qureshi MS, Oasmaa A, Pihkola H, Deviatkin I, Tenhunen A, Mannila J, et al. Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2020 Nov;152:104804. doi:10.1016/j.jaap.2020.104804
66. Gao N, Wang F, Quan C, Santamaria L, Lopez G, Williams PT. Tire pyrolysis char: Processes, properties, upgrading and applications. *Prog Energy Combust Sci*. 2022 Nov;93:101022. doi:10.1016/j.pecs.2022.101022
67. Vijayan SK, Kibria MA, Bhattacharya S. A Study on Pyrolysis of Pretreated Automotive Shredder Residue—Thermochemical Calculations and Experimental Work. *Front Sustain*. 2022 Mar 24;3:811226. doi:10.3389/frsus.2022.811226
68. Sharuddin SDA, Abnisa F, Daud WMAW, Aroua MK. Pyrolysis of plastic waste for liquid fuel production as prospective energy resource. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*. 2018 Mar;334:012001. doi:10.1088/1757-899X/334/1/012001
69. Murthy K, Shetty RJ, Shiva K. Plastic waste conversion to fuel: a review on pyrolysis process and influence of operating parameters. *Energy Sources Part Recovery Util Environ Eff*. 2023 Oct 2;45(4):11904–24. doi:10.1080/15567036.2020.1818892
70. Saad JMd, Williams PT, Zhang YS, Yao D, Yang H, Zhou H. Comparison of waste plastics pyrolysis under nitrogen and carbon dioxide atmospheres: A thermogravimetric and kinetic study. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2021 Jun;156:105135. doi:10.1016/j.jaap.2021.105135
71. Khan MZH, Sultana M, Al-Mamun MR, Hasan MR. Pyrolytic Waste Plastic Oil and Its Diesel Blend: Fuel Characterization. *J Environ Public Health*. 2016;2016:1–6. doi:10.1155/2016/7869080
72. Jahirul MI, Faisal F, Rasul MG, Schaller D, Khan MMK, Dexter RB. Automobile fuels (diesel and petrol) from plastic pyrolysis oil—Production and characterisation. *Energy Rep*. 2022 Dec;8:730–5. doi:10.1016/j.egyr.2022.10.218
73. Koumpakis DA, Vlachokostas C, Tsakirakis A, Petridis S. Evaluating Plastic Waste Management Strategies: Logistic Regression Insights on Pyrolysis vs. Recycling. *Recycling*. 2025 Mar 1;10(2):33. doi:10.3390/recycling10020033
74. Escalante J, Chen WH, Tabatabaei M, Hoang AT, Kwon EE, Andrew Lin KY, et al. Pyrolysis of lignocellulosic, algal, plastic, and other biomass wastes for biofuel production and circular bioeconomy: A review of thermogravimetric analysis (TGA) approach. *Renew Sustain Energy Rev*. 2022 Nov;169:112914. doi:10.1016/j.rser.2022.112914
75. Kremer I, Tomić T, Katančić Z, Erceg M, Papuga S, Parlov Vuković J, et al. Catalytic pyrolysis and kinetic study of real-world waste plastics: multi-layered and mixed resin types of plastics. *Clean Technol Environ Policy*. 2022 Mar;24(2):677–93. doi:10.1007/s10098-021-02196-8
76. Kremer I, Tomić T, Katančić Z, Erceg M, Papuga S, Vuković JP, et al. Catalytic pyrolysis of mechanically non-recyclable waste plastics mixture: Kinetics and

- pyrolysis in laboratory-scale reactor. *J Environ Manage*. 2021 Oct;296:113145. doi:10.1016/j.jenvman.2021.113145
77. Das N, Jena PK, Padhi D, Kumar Mohanty M, Sahoo G. A comprehensive review of characterization, pretreatment and its applications on different lignocellulosic biomass for bioethanol production. *Biomass Convers Biorefinery*. 2021 Mar 11. doi:10.1007/s13399-021-01294-3
 78. Gonzalez-Aguilar AM, Pérez-García V, Riesco-Ávila JM. A Thermo-Catalytic Pyrolysis of Polystyrene Waste Review: A Systematic, Statistical, and Bibliometric Approach. *Polymers*. 2023 Mar 22;15(6):1582. doi:10.3390/polym15061582
 79. Jiang L, Yang XR, Gao X, Xu Q, Das O, Sun JH, et al. Pyrolytic Kinetics of Polystyrene Particle in Nitrogen Atmosphere: Particle Size Effects and Application of Distributed Activation Energy Method. *Polymers*. 2020 Feb 12;12(2):421. doi:10.3390/polym12020421
 80. Li D, Lei S, Wang P, Zhong L, Ma W, Chen G. Study on the pyrolysis behaviors of mixed waste plastics. *Renew Energy*. 2021 Aug;173:662–74. doi:10.1016/j.renene.2021.04.035
 81. Lu JS, Chang Y, Poon CS, Lee DJ. Slow pyrolysis of municipal solid waste (MSW): A review. *Bioresour Technol*. 2020 Sep;312:123615. doi:10.1016/j.biortech.2020.123615
 82. Mortezaeikia V, Tavakoli O, Khodaparasti MS. A review on kinetic study approach for pyrolysis of plastic wastes using thermogravimetric analysis. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2021 Nov;160:105340. doi:10.1016/j.jaap.2021.105340
 83. Nisar J, Ali G, Shah A, Iqbal M, Khan RA, Sirajuddin, et al. Fuel production from waste polystyrene via pyrolysis: Kinetics and products distribution. *Waste Manag*. 2019 Apr;88:236–47. doi:10.1016/j.wasman.2019.03.035
 84. Diaz Silvarrey LS, Phan AN. Kinetic study of municipal plastic waste. *Int J Hydrog Energy*. 2016 Oct;41(37):16352–64. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.05.202
 85. Kunwar B, Cheng HN, Chandrashekar SR, Sharma BK. Plastics to fuel: a review. *Renew Sustain Energy Rev*. 2016 Feb;54:421–8. doi:10.1016/j.rser.2015.10.015
 86. Encinar JM, González JF. Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes. Kinetic study. *Fuel Process Technol*. 2008 Jul;89(7):678–86. doi:10.1016/j.fuproc.2007.12.011
 87. Costa P, Pinto F, Ramos AM, Gulyurtlu I, Cabrita I, Bernardo MS. Study of the Pyrolysis Kinetics of a Mixture of Polyethylene, Polypropylene, and Polystyrene. *Energy Fuels*. 2010 Dec 16;24(12):6239–47. doi:10.1021/ef101010n
 88. Siddiqui MZ, Park YK, Kang Y, Watanabe A, Kim S, Kim YM. Effective use of aluminum-plastic laminate as a feedstock for catalytic pyrolysis over micro and mesoporous catalysts. *J Clean Prod*. 2019 Aug;229:1093–101. doi:10.1016/j.jclepro.2019.04.404

89. Sivagami K, Divyapriya G, Selvaraj R, Madhiyazhagan P, Sriram N, Nambi I. Catalytic pyrolysis of polyolefin and multilayer packaging based waste plastics: A pilot scale study. *Process Saf Environ Prot.* 2021 May;149:497–506. doi:10.1016/j.psep.2020.10.038
90. Sivagami K, Kumar KV, Tamizhdurai P, Govindarajan D, Kumar M, Nambi I. Conversion of plastic waste into fuel oil using zeolite catalysts in a bench-scale pyrolysis reactor. *RSC Adv.* 2022;12(13):7612–20. doi:10.1039/D1RA08673A
91. Undri A, Rosi L, Frediani M, Frediani P. Fuel from microwave assisted pyrolysis of waste multilayer packaging beverage. *Fuel.* 2014 Oct;133:7–16. doi:10.1016/j.fuel.2014.04.092
92. Abdullah NA, Novianti A, Hakim II, Putra N, Koestoer RA. Influence of temperature on conversion of plastics waste (polystyrene) to liquid oil using pyrolysis process. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci.* 2018 Jan;105:012033.
93. Achilias DS, Kanellopoulou I, Megalokonomos P, Antonakou E, Lappas AA. Chemical Recycling of Polystyrene by Pyrolysis: Potential Use of the Liquid Product for the Reproduction of Polymer. *Macromol Mater Eng.* 2007 Aug 9;292(8):923–34. doi:10.1002/mame.200700058
94. Demirbas A. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2004 Aug;72(1):97–102. doi:10.1016/j.jaap.2004.03.001
95. Kumar S, Singh RK. Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis. *Braz J Chem Eng.* 2011 Dec;28(4):659–67. doi:10.1590/S0104-66322011000400011
96. Obeid F, Zeaiter J, Al-Muhtaseb AH, Bouhadir K. Thermo-catalytic pyrolysis of waste polyethylene bottles in a packed bed reactor with different bed materials and catalysts. *Energy Convers Manag.* 2014 Sep;85:1–6. doi:10.1016/j.enconman.2014.05.075
97. Quesada L, Pérez A, Godoy V, Peula FJ, Calero M, Blázquez G. Optimization of the pyrolysis process of a plastic waste to obtain a liquid fuel using different mathematical models. *Energy Convers Manag.* 2019 May;188:19–26. doi:10.1016/j.enconman.2019.03.054
98. Papuga S, Gvero P, Vukic L. Temperature and time influence on the waste plastics pyrolysis in the fixed bed reactor. *Therm Sci.* 2016;20(2):731–41. doi:10.2298/TSCI141113154P
99. Selpiana, Aprianti T, Rayosa I, Fuspitasarie D. Expanded polystyrene and multilayer plastic waste conversion into liquid fuel by the pyrolysis process. In. Surakarta, Indonesia; 2018 [cited 2023 Apr 8]. p. 020151. Available from: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5054555> doi:10.1063/1.5054555
100. Tuly SS, Joarder MdMS, Haque MdE. Liquid fuel production by pyrolysis of polythene and PET plastic. In. Dhaka, Bangladesh; 2019 [cited 2023 Aug 14]. p.

120001. Available from: <https://pubs.aip.org/aip/acp/article/700836>
doi:10.1063/1.5115938

101. Anene A, Fredriksen S, Sætre K, Tokheim LA. Experimental Study of Thermal and Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste Components. *Sustainability*. 2018 Oct 31;10(11):3979. doi:10.3390/su10113979
102. Burra KRG, Liu X, Wang Z, Li J, Che D, Gupta AK. Quantifying the sources of synergistic effects in co-pyrolysis of pinewood and polystyrene. *Appl Energy*. 2021 Nov;302:117562. doi:10.1016/j.apenergy.2021.117562
103. Karaduman A, Şimşek EH, Çiçek B, Bilgesü AY. Thermal degradation of polystyrene wastes in various solvents. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2002 Feb;62(2):273–80. doi:10.1016/S0165-2370(01)00125-5
104. Marsh JA, Cha CY, Guffey FD. PYROLYSIS OF WASTE POLYSTYRENE IN HEAVY OIL. *Chem Eng Commun*. 1994 Jan;129(1):69–78. doi:10.1080/00986449408936251
105. Oyedun AO, Gebreegziabher T, Ng DKS, Hui CW. Mixed-waste pyrolysis of biomass and plastics waste – A modelling approach to reduce energy usage. *Energy*. 2014 Oct;75:127–35. doi:10.1016/j.energy.2014.05.063
106. Oyedun AO, Tee CZ, Hanson S, Hui CW. Thermogravimetric analysis of the pyrolysis characteristics and kinetics of plastics and biomass blends. *Fuel Process Technol*. 2014 Dec;128:471–81. doi:10.1016/j.fuproc.2014.08.010
107. Zheng Y, Tao L, Yang X, Huang Y, Liu C, Zheng Z. Study of the thermal behavior, kinetics, and product characterization of biomass and low-density polyethylene co-pyrolysis by thermogravimetric analysis and pyrolysis-GC/MS. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2018 Aug;133:185–97. doi:10.1016/j.jaap.2018.04.001
108. Vijayakumar A, Sebastian J. Pyrolysis process to produce fuel from different types of plastic – a review. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*. 2018 Aug 29;396:012062. doi:10.1088/1757-899X/396/1/012062
109. Koo JK, Kim SW, Seo YH. Characterization of aromatic hydrocarbon formation from pyrolysis of polyethylene-polystyrene mixtures. *Resour Conserv Recycl*. 1991 Aug;5(4):365–82. doi:10.1016/0921-3449(91)90013-E
110. McCaffrey WC, Brues MJ, Cooper DG, Kamal MR. Thermolysis of polyethylene/polystyrene mixtures. *J Appl Polym Sci*. 1996 Jun 20;60(12):2133–40. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19960620)60:12<2133::AID-APP10>3.0.CO;2-8
111. Miandad R, Barakat MA, Aburizaiza AS, Rehan M, Ismail IMI, Nizami AS. Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. *Int Biodeterior Biodegrad*. 2017 Apr;119:239–52. doi:10.1016/j.ibiod.2016.09.017
112. Jahirul MI, Rasul MG, Faisal F, Sattar MA, Dexter RB. Standard diesel production from mixed waste plastics through thermal pyrolysis and vacuum distillation. *Energy Rep*. 2023 Oct;9:540–5. doi:10.1016/j.egyr.2023.09.179

113. Abnisa F. Enhanced Liquid Fuel Production from Pyrolysis of Plastic Waste Mixtures Using a Natural Mineral Catalyst. *Energies*. 2023 Jan 23;16(3):1224. doi:10.3390/en16031224
114. Waste Plastics Management and Conversion into Liquid Fuels and Carbon Materials. In: *Green Chemistry and Sustainable Technology* [Internet]. Singapore: Springer Singapore; 2021 [cited 2025 Sep 27]. p. 157–78. Available from: http://link.springer.com/10.1007/978-981-15-9267-6_6 doi:10.1007/978-981-15-9267-6_6
115. Papuga S, Pećanac I, Stojković M, Savić A, Velemir A. Mead fermentation parameters: Optimization by response surface methodology. *Foods Raw Mater*. 2022 Jan 31;137–47. doi:10.21603/2308-4057-2022-1-137-147
116. Chelladurai SJS, K. M, Ray AP, Upadhyaya M, Narasimharaj V, S. G. Optimization of process parameters using response surface methodology: A review. *Mater Today Proc*. 2021;37:1301–4. doi:10.1016/j.matpr.2020.06.466
117. Dean A, Voss D, Draguljić D. Response Surface Methodology. In: *Design and Analysis of Experiments* [Internet]. Cham: Springer International Publishing; 2017 [cited 2023 Jul 13]. p. 565–614. Available from: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-52250-0_16 doi:10.1007/978-3-319-52250-0_16
118. Farooq Anjum M, Tasadduq I, Al-Sultan K. Response surface methodology: A neural network approach. *Eur J Oper Res*. 1997 Aug;101(1):65–73. doi:10.1016/S0377-2217(96)00232-9
119. Grujic D, Savic A, Papuga S, Milošević M, Kolar M, Milanovic PM, et al. OPTIMIZATION OF ENZYMATIC DESIZING AND SCOURING OF COTTON FABRIC BY RESPONSE SURFACE METHODOLOGY. *Cellul Chem Technol*. 2023 Feb 28;57(1–2):167–84. doi:10.35812/CelluloseChemTechnol.2023.57.17
120. Behera SK, Meena H, Chakraborty S, Meikap BC. Application of response surface methodology (RSM) for optimization of leaching parameters for ash reduction from low-grade coal. *Int J Min Sci Technol*. 2018 Jul;28(4):621–9. doi:10.1016/j.ijmst.2018.04.014
121. Sharma S, Malik A, Satya S. Application of response surface methodology (RSM) for optimization of nutrient supplementation for Cr (VI) removal by *Aspergillus lentulus* AML05. *J Hazard Mater*. 2009 May 30;164(2–3):1198–204. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.09.030
122. Susaimanickam A, Manickam P, Joseph AA. A Comprehensive Review on RSM-Coupled Optimization Techniques and Its Applications. *Arch Comput Methods Eng*. 2023 Nov;30(8):4831–53. doi:10.1007/s11831-023-09963-4
123. Bashir MJK, Aziz HA, Yusoff MS, Adlan MohdN. Application of response surface methodology (RSM) for optimization of ammoniacal nitrogen removal from semi-aerobic landfill leachate using ion exchange resin. *Desalination*. 2010 May;254(1–3):154–61. doi:10.1016/j.desal.2009.12.002

124. Amran M, Salmah S, Sanusi M, Yuhazri M, Mohamad N, Azam MA, et al. Surface Roughness Optimization in Drilling Process Using Response Surface Method (RSM). *J Teknol.* 2014 Feb 15;66(3). doi:10.11113/jt.v66.2691
125. Aziz SQ, Ng CA, Rahman UTA. 160 PUBLICATIONS 2,793 CITATIONS SEE PROFILE. 2015.
126. Han HZ, Li BX, Wu H, Shao W. Multi-objective shape optimization of double pipe heat exchanger with inner corrugated tube using RSM method. *Int J Therm Sci.* 2015 Apr;90:173–86. doi:10.1016/j.ijthermalsci.2014.12.010
127. Mohamad Said KA, Mohamed Amin MA. Overview on the Response Surface Methodology (RSM) in Extraction Processes. *J Appl Sci Process Eng.* 2016 May 12;2(1). doi:10.33736/jaspe.161.2015
128. Veza I, Spraggon M, Fattah IMR, Idris M. Response surface methodology (RSM) for optimizing engine performance and emissions fueled with biofuel: Review of RSM for sustainability energy transition. *Results Eng.* 2023 Jun;18:101213. doi:10.1016/j.rineng.2023.101213
129. Baş D, Boyacı İH. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. *J Food Eng.* 2007 Feb;78(3):836–45. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.11.024
130. Anderson MJ, Whitcomb PJ. *RSM Simplified* [Internet]. 0 edn. Productivity Press; 2016 [cited 2023 Aug 14]. Available from: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781498745994> doi:10.1201/9781315382326
131. Bezerra MA, Santelli RE, Oliveira EP, Villar LS, Escaleira LA. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta.* 2008 Sep 15;76(5):965–77. doi:10.1016/j.talanta.2008.05.019
132. DEVELVE [Internet]. Available from: <https://develve.net/Central%20Composite%20design.html>
133. Breig SJM, Luti KJK. Response surface methodology: A review on its applications and challenges in microbial cultures. *Mater Today Proc.* 2021;42:2277–84. doi:10.1016/j.matpr.2020.12.316
134. Cerqueira UFMF, Bezerra MA, Ferreira SLC, De Jesus Araújo R, Da Silva BN, Novaes CG. Doehlert design in the optimization of procedures aiming food analysis – A review. *Food Chem.* 2021 Dec;364:130429. doi:10.1016/j.foodchem.2021.130429
135. Stojanović J, Krmar J, Protić A, Svrkota B, Đajić N, Otašević B. Experimental design in HPLC separation of pharmaceuticals. *Arh Za Farm.* 2021;71(4):279–301. doi:10.5937/arhfarm71-32480
136. Ranade SS, Thiagarajan P. Selection of a design for response surface. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2017 Nov;263:022043. doi:10.1088/1757-899X/263/2/022043

137. Dutta N, Mondal P, Gupta A. Optimization of process parameters using response surface methodology for maximum liquid yield during thermal pyrolysis of blend of virgin and waste high-density polyethylene. *J Mater Cycles Waste Manag.* 2022 May;24(3):1182–93. doi:10.1007/s10163-022-01392-y
138. Kumar S, Singh RK. Optimization of process parameters by response surface methodology (RSM) for catalytic pyrolysis of waste high-density polyethylene to liquid fuel. *J Environ Chem Eng.* 2014 Mar;2(1):115–22. doi:10.1016/j.jece.2013.12.001
139. Mo Y, Zhao L, Wang Z, Chen CL, Tan GYA, Wang JY. Enhanced styrene recovery from waste polystyrene pyrolysis using response surface methodology coupled with Box–Behnken design. *Waste Manag.* 2014 Apr;34(4):763–9. doi:10.1016/j.wasman.2014.01.005
140. Pinto F, Paradela F, Gulyurtlu I, Ramos AM. Prediction of liquid yields from the pyrolysis of waste mixtures using response surface methodology. *Fuel Process Technol.* 2013 Dec;116:271–83. doi:10.1016/j.fuproc.2013.07.012
141. Selvaganapathy T, Muthuvelayudham R, Jayakumar M. Process parameter optimization study on thermolytic polystyrene liquid fuel using response surface methodology (RSM). *Mater Today Proc.* 2020;26:2729–39. doi:10.1016/j.matpr.2020.02.572
142. Papuga S, Savković J, Djurdjevic M, Cipriotti SV. Effect of Feed Mass, Reactor Temperature, and Time on the Yield of Waste Polypropylene Pyrolysis Oil Produced via a Fixed-Bed Reactor. *Polymers.* 2024 May 7;16(10):1302. doi:10.3390/polym16101302
143. Papuga S, Djurdjevic M, Tomović G, Vecchio Cipriotti S. Pyrolysis of Tyres Waste in Fixed Bed Reactor [Internet]. MDPI AG; 2023 [cited 2025 Sep 27]. Available from: <https://www.preprints.org/manuscript/202310.0417/v1> doi:10.20944/preprints202310.0417.v1
144. Papuga S, Vecchio Cipriotti S, Djurdjevic M, Kolundzija A. Effects of an Inertization System on Waste Plastic Pyrolysis in a Fixed Bed Reactor. *Recycling.* 2025 Jan 1;10(1):2. doi:10.3390/recycling10010002
145. Papuga S. Termohemijski procesi, piroliza i biogoriva. Banja Luka: Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet; 2025.
146. Simulated Distillation System for ASTM D2887, Based on the Agilent 6890N GC.
147. Facchetti R, Cadoppi A. Simulated Distillation of Petroleum Products (ASTM D2887) by GC in less than two minutes.
148. Quesada L, Calero M, Martín-Lara MÁ, Pérez A, Paucar-Sánchez MF, Blázquez G. Characterization of the Different Oils Obtained through the Catalytic In Situ Pyrolysis of Polyethylene Film from Municipal Solid Waste. *Appl Sci.* 2022 Apr 16;12(8):4043. doi:10.3390/app12084043

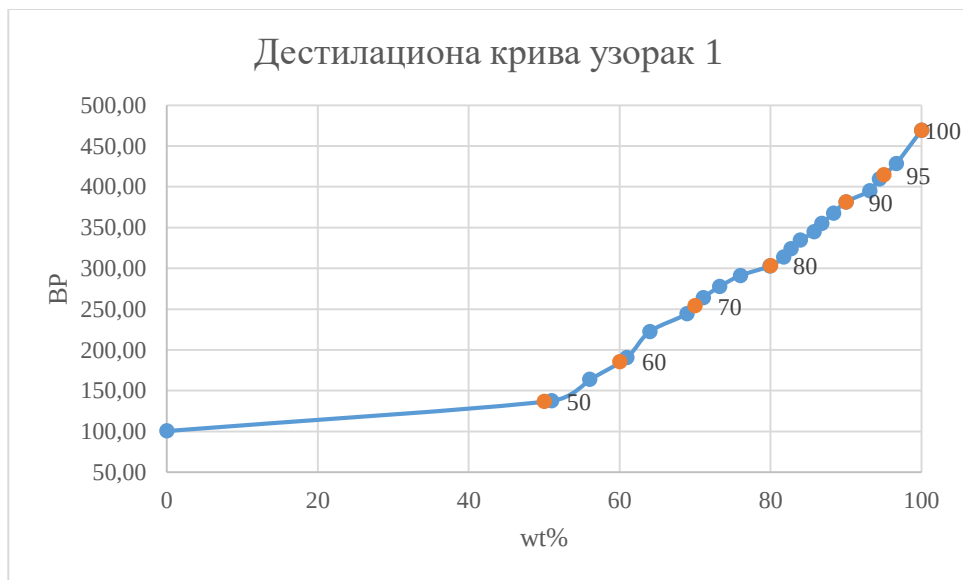
149. Antoine AC. EVALUATION OF THE APPLICATION OF SOME GAS CHROMATOGRAPHIC METHODS FOR THE DETERMINATION OF PROPERTIES OF SYNTHETIC FUELS.
150. Nandiyanto ABD, Oktiani R, Ragadhita R. How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. *Indones J Sci Technol*. 2019 Mar 7;4(1):97. doi:10.17509/ijost.v4i1.15806
151. Coates J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In: Meyers RA, editor. *Encyclopedia of Analytical Chemistry* [Internet]. 1st edn. Wiley; 2000 [cited 2026 Apr 12]. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470027318.a5606> doi:10.1002/9780470027318.a5606
152. Kremer I. Valorizacija višeslojnoga plastičnog otpada pirolizom [Internet]. [cited 2026 Apr 14]. Available from: <https://repozitorij.fsb.unizg.hr/object/fsb:10490/FILE0>
153. Textmap W. Organic Chemistry.
154. Castro AT. NMR and FTIR characterization of petroleum residues: structural parameters and correlations. *J Braz Chem Soc*. 2006 Oct;17(6):1181–5. doi:10.1590/S0103-50532006000600016
155. Eren Şenaras A. Parameter optimization using the surface response technique in automated guided vehicles. In: *Sustainable Engineering Products and Manufacturing Technologies* [Internet]. Elsevier; 2019 [cited 2023 Aug 14]. p. 187–97. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128165645000086> doi:10.1016/B978-0-12-816564-5.00008-6
156. Hasan HA, Abdullah SRS, Kamarudin SK, Kofli NT. Response surface methodology for optimization of simultaneous COD, NH₄⁺-N and Mn²⁺ removal from drinking water by biological aerated filter. *Desalination*. 2011 Jul;275(1–3):50–61. doi:10.1016/j.desal.2011.02.028
157. Mumtaz MW, Adnan A, Mukhtar H, Rashid U, Danish M. Biodiesel Production Through Chemical and Biochemical Transesterification. In: *Clean Energy for Sustainable Development* [Internet]. Elsevier; 2017 [cited 2023 Aug 14]. p. 465–85. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128054239000156> doi:10.1016/B978-0-12-805423-9.00015-6
158. Trinh TK, Kang LS. Application of Response Surface Method as an Experimental Design to Optimize Coagulation Tests. *Environ Eng Res*. 2010 Jun 30;15(2):63–70. doi:10.4491/eer.2010.15.2.063
159. Trinh TK, Kang LS. Response surface methodological approach to optimize the coagulation–flocculation process in drinking water treatment. *Chem Eng Res Des*. 2011 Jul;89(7):1126–35. doi:10.1016/j.cherd.2010.12.004
160. Uchegbu NN. Optimisation of enzymatic fermented glucose production of wild cocoyam starch using response surface methodology. *Glob NEST J*. 2022 May 23;24(3):351–61. doi:10.30955/gnj.003927

161. Oladunni AA, Odejebi OJ, Sanda O, Sonibare JA. Optimization of combined mixture and process variables for the pyrolysis oil yield from co-pyrolysis of polymeric wastes. *Environ Qual Manag*. 2021 Jun;30(4):83–99. doi:10.1002/tqem.21739
162. Petre A, Ene M, Vamanu E. Submerged Cultivation of *Inonotus obliquus* Mycelium Using Statistical Design of Experiments and Mathematical Modeling to Increase Biomass Yield. *Appl Sci*. 2021 Apr 30;11(9):4104. doi:10.3390/app11094104
163. Maafa I. Pyrolysis of Polystyrene Waste: A Review. *Polymers*. 2021 Jan 11;13(2):225. doi:10.3390/polym13020225
164. Pumpuang A, Klinkaew N, Wathakit K, Sukhom A, Sukjit E. The influence of plastic pyrolysis oil on fuel lubricity and diesel engine performance. *RSC Adv*. 2024;14(14):10070–87. doi:10.1039/D3RA08150H
165. Susanto H, Budi Setio Aji, Maharani Dewi Solikhah, Bagus Anang Nugroho, Mawardi R, Helena Lina Susilawati, et al. Fuel Characteristics of Pyrolysis Oil from Plastic Waste: A Case Study of Banjarnegara Waste Bank. *Evergreen*. 2024 Sep;11(3):2404–14. doi:10.5109/7236883
166. Morent R, De Geyter N, Leys C, Gengembre L, Payen E. Comparison between XPS- and FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces. *Surf Interface Anal*. 2008 Mar;40(3–4):597–600. doi:10.1002/sia.2619
167. Budsaereechai S, Hunt AJ, Ngernyen Y. Catalytic pyrolysis of plastic waste for the production of liquid fuels for engines. *RSC Adv*. 2019;9(10):5844–57. doi:10.1039/C8RA10058F
168. Hariram V, Seralathan S, Raffiq AM. Formulation and Characterization of Pyrolytic Oil from Waste Tyre and Waste Plastic: A Comparative Study. *Nat Environ Pollut Technol*. 2017;16(4).
169. Lopez G, Artetxe M, Amutio M, Bilbao J, Olazar M. Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renew Sustain Energy Rev*. 2017 Jun;73:346–68. doi:10.1016/j.rser.2017.01.142
170. Mangesh VL, Padmanabhan S, Tamizhdurai P, Ramesh A. Experimental investigation to identify the type of waste plastic pyrolysis oil suitable for conversion to diesel engine fuel. *J Clean Prod*. 2020 Feb;246:119066. doi:10.1016/j.jclepro.2019.119066
171. Ndiaye NK, Derkyi NSA, Amankwah E. Pyrolysis of plastic waste into diesel engine-grade oil. *Sci Afr*. 2023 Sep;21:e01836. doi:10.1016/j.sciaf.2023.e01836
172. Li Y, Kang S, Han W, Yin F. Synergistic Effects Between Mixed Plastics and Their Impact on Pyrolysis Behavior and Pyrolysis Products. *Molecules*. 2024 Dec 23;29(24):6059. doi:10.3390/molecules29246059
173. Bockhorn H, Hornung A, Hornung U, Jakobströer P. Modelling of isothermal and dynamic pyrolysis of plastics considering non-homogeneous temperature distribution

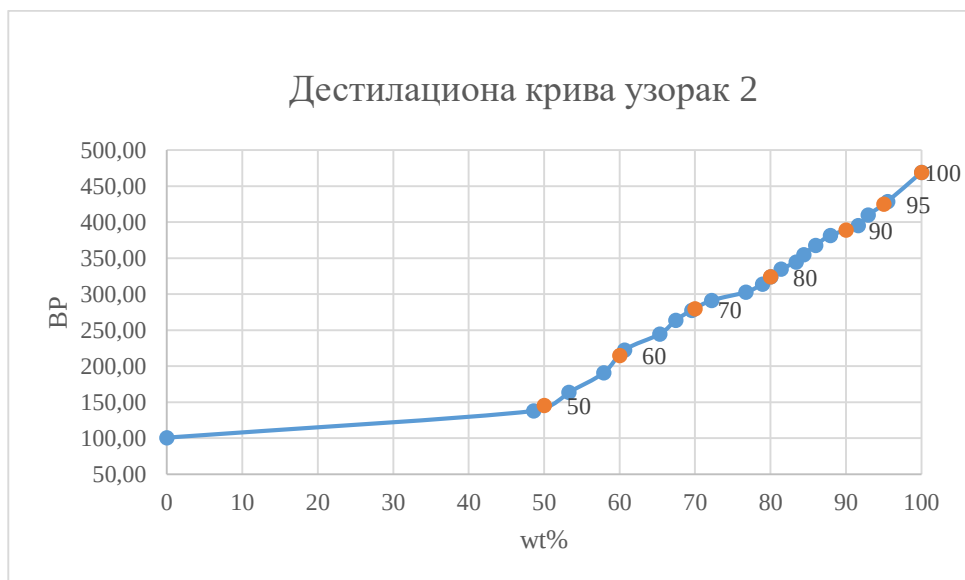
- and detailed degradation mechanism. *J Anal Appl Pyrolysis*. 1999 Feb;49(1–2):53–74. doi:10.1016/S0165-2370(98)00130-2
174. Siddiqui MN, Redhwi HH. Pyrolysis of mixed plastics for the recovery of useful products. *Fuel Process Technol*. 2009 Apr;90(4):545–52. doi:10.1016/j.fuproc.2009.01.003
 175. Lee KH, Shin DH. Characteristics of liquid product from the pyrolysis of waste plastic mixture at low and high temperatures: Influence of lapse time of reaction. *Waste Manag*. 2007 Jan;27(2):168–76. doi:10.1016/j.wasman.2005.12.017
 176. Pinto F, Costa P, Gulyurtlu I, Cabrita I. Pyrolysis of plastic wastes 2. Effect of catalyst on product yield. *J Anal Appl Pyrolysis*. 1999;15.
 177. Straka P, Bičáková O, Šupová M. Thermal conversion of polyolefins/polystyrene ternary mixtures: Kinetics and pyrolysis on a laboratory and commercial scales. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2017 Nov;128:196–207. doi:10.1016/j.jaap.2017.10.010
 178. Kiran N, Ekinici E, Snape CE. Recycling of plastic wastes via pyrolysis. *Resour Conserv Recycl*. 2000 Jun;29(4):273–83. doi:10.1016/S0921-3449(00)00052-5
 179. Anuligwe CF, Obiajunwa DC, Vincent NI, Chinyere NE, Rebecca OA. Pyrolysis of Mixed Plastic Waste (LDPE, HDPE, PP, and PS): A Critical Review of Fuel Oil Yield, Quality, and Process Performance. *Int J Innov Sci Res Technol*. 2026 Jan 24;1846. doi:10.38124/ijisrt/26jan662

ПРИЛОЗИ

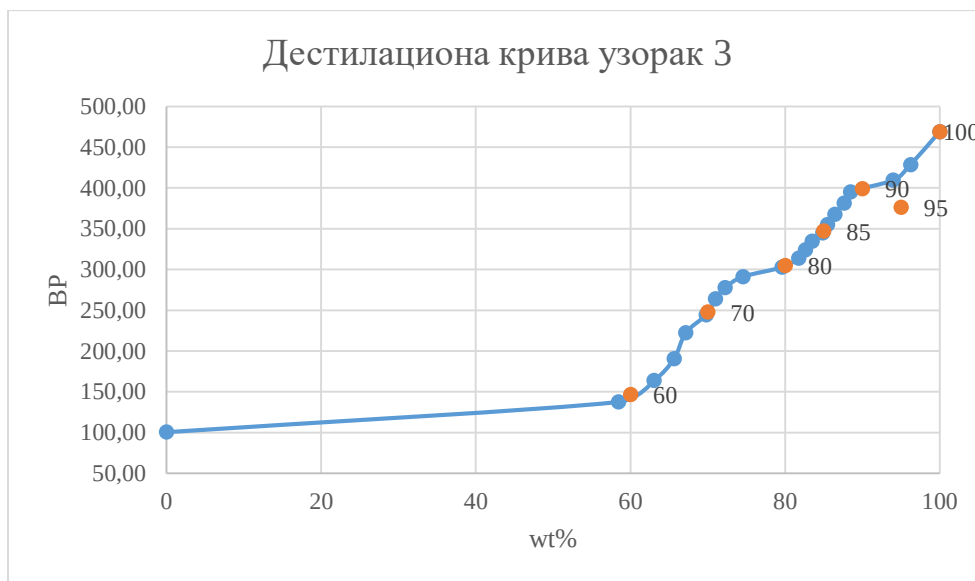
Дестилационе криве



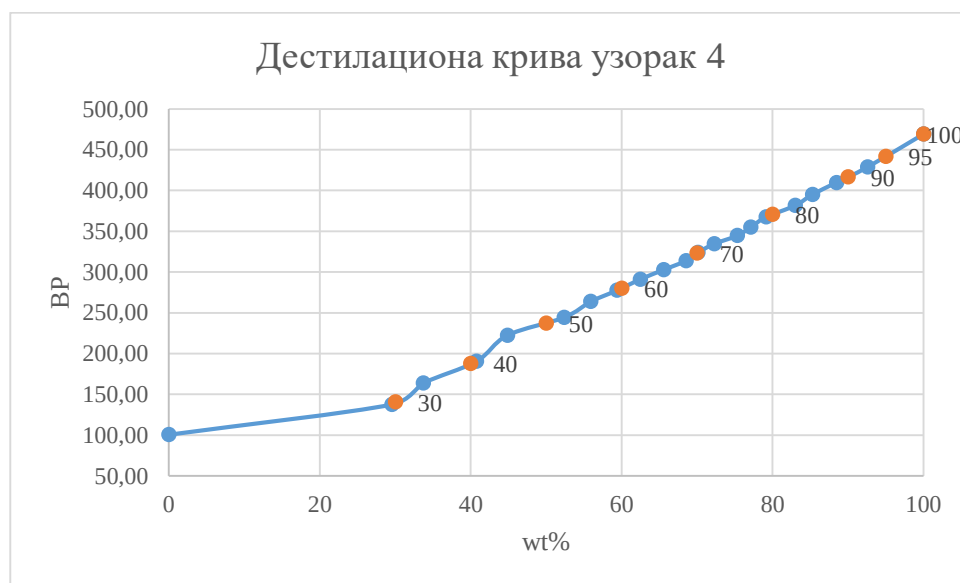
Слика 52: Дестилациона крива за узорак 1



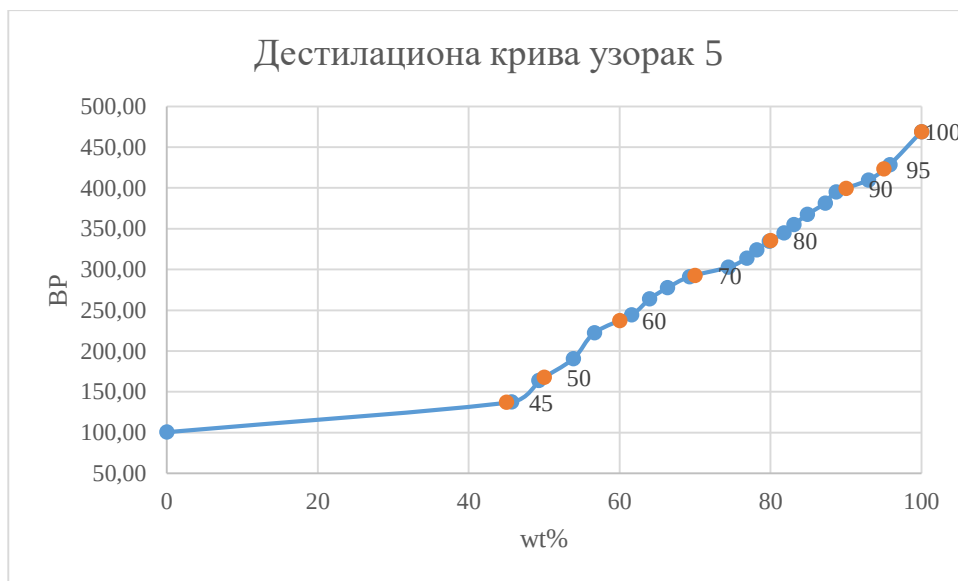
Слика 53: Дестилациона крива за узорак 2



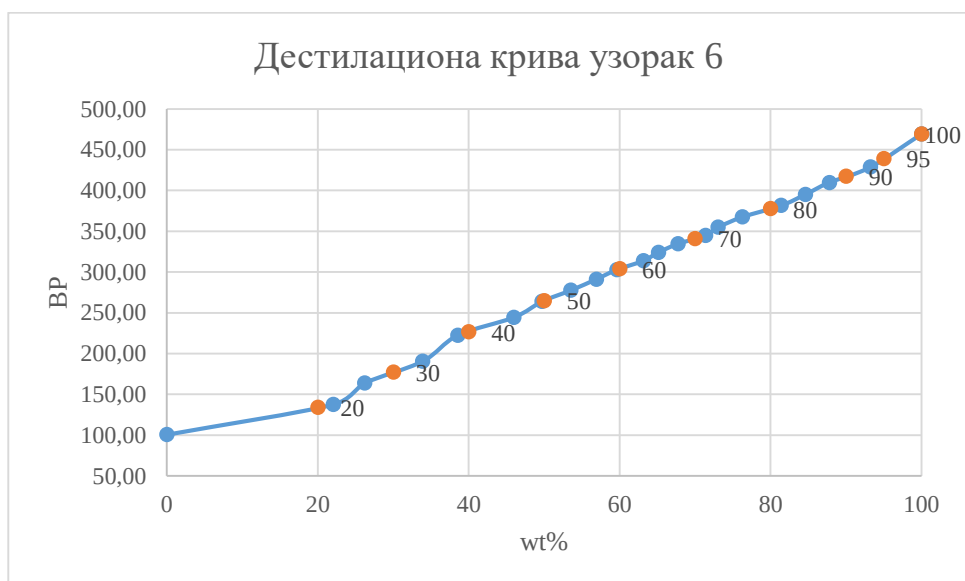
Слика 54: Дестилациона крива за узорак 3



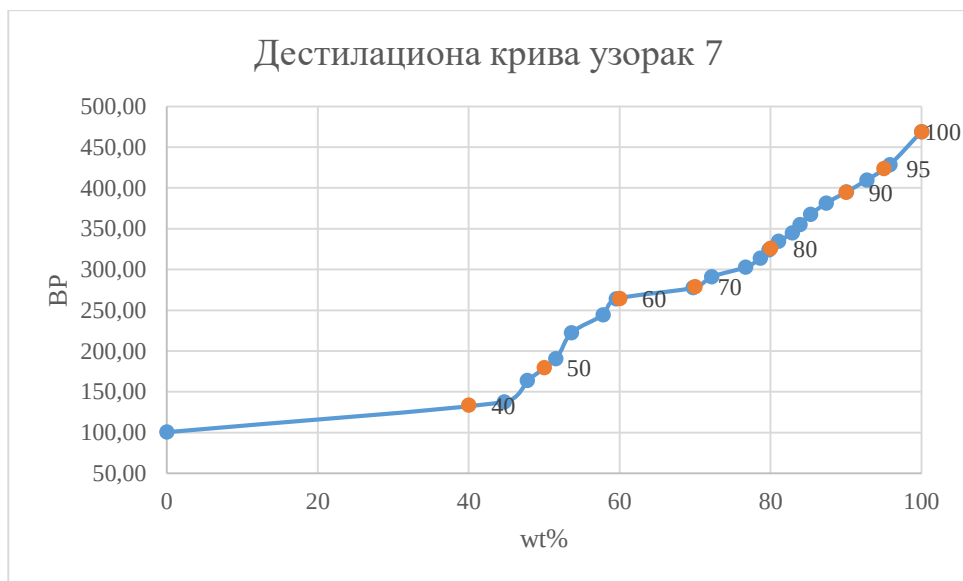
Слика 55: Дестилациона крива за узорак 4



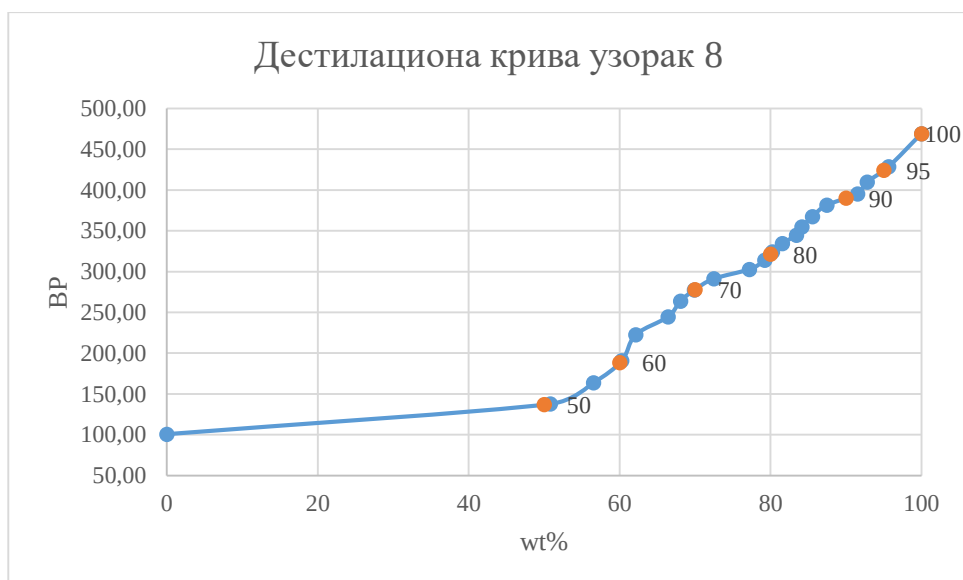
Слика 56: Дестилациона крива за узорак 5



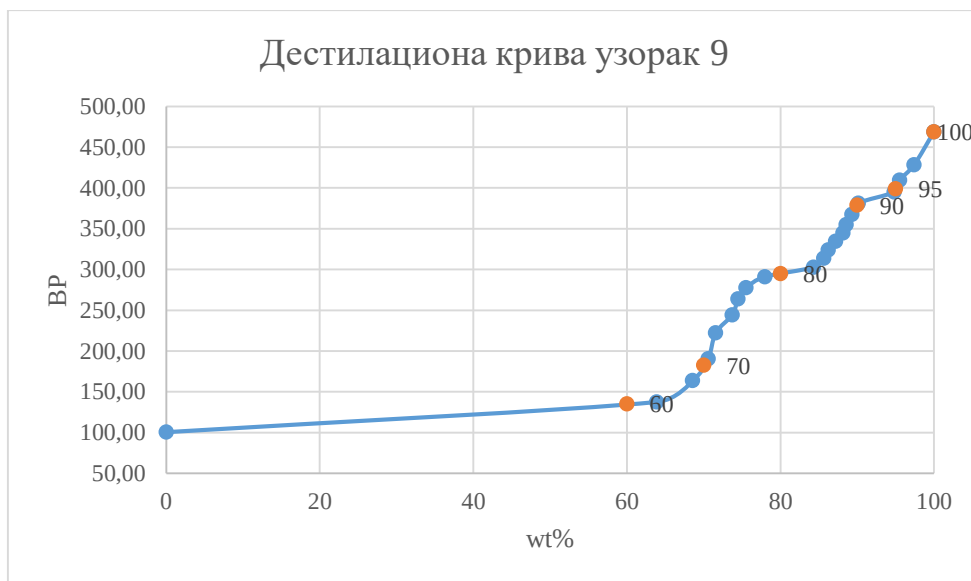
Слика 57: Дестилациона крива за узорак 6



Слика 58: Дестилациона крива за узорак 7



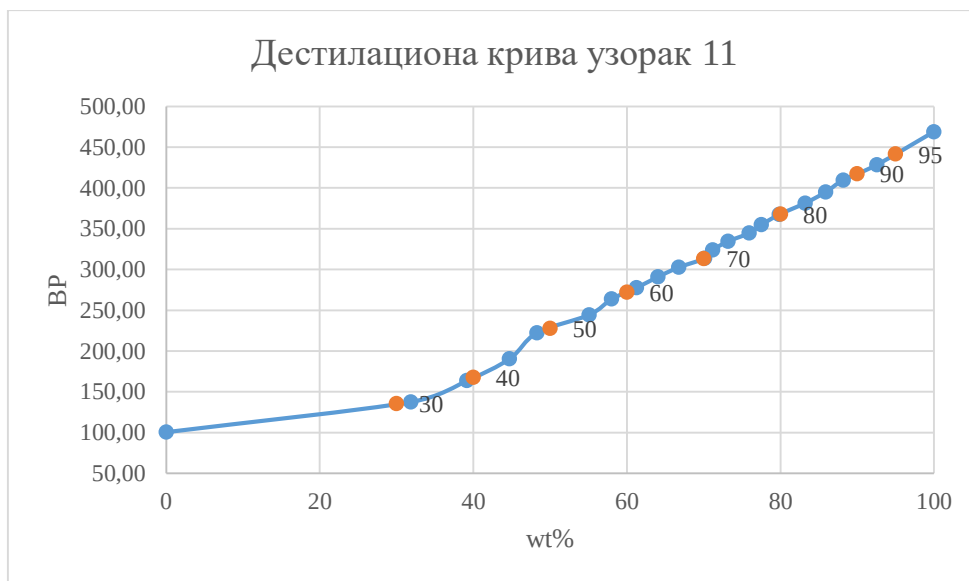
Слика 59: Дестилациона крива за узорак 8



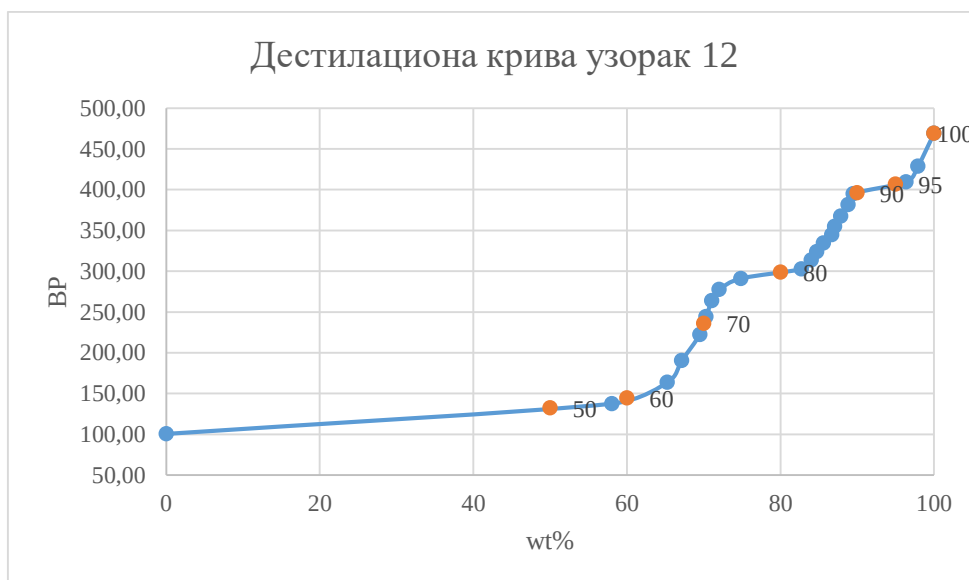
Слика 60: Дестилациона крива за узорак 9



Слика 61: Дестилациона крива за узорак 10



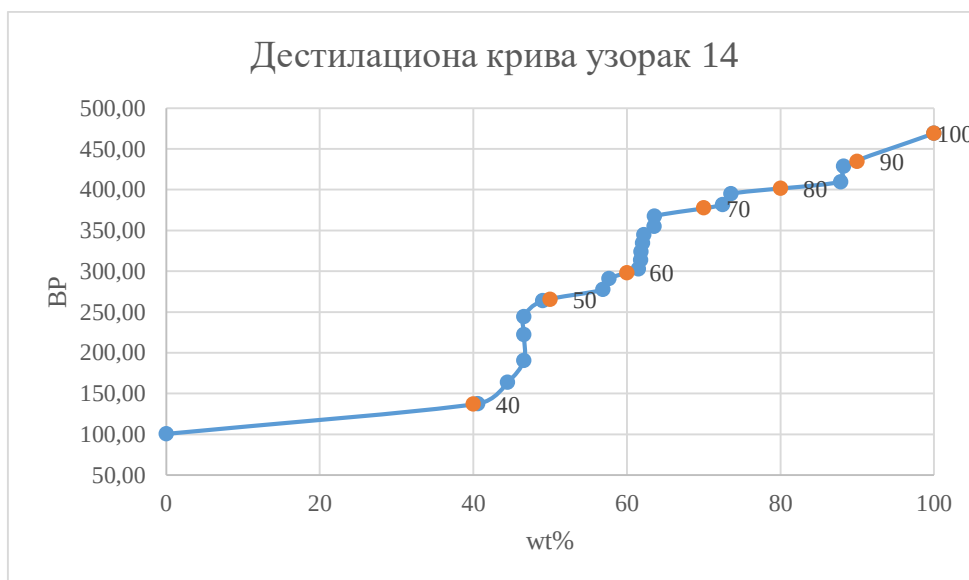
Слика 62: Дестилациона крива за узорак 11



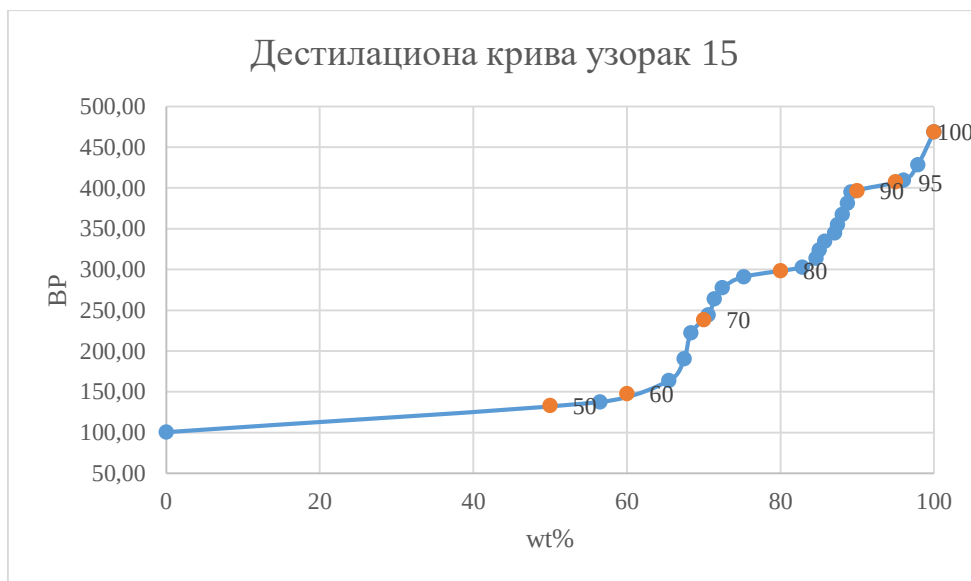
Слика 63: Дестилациона крива за узорак 12



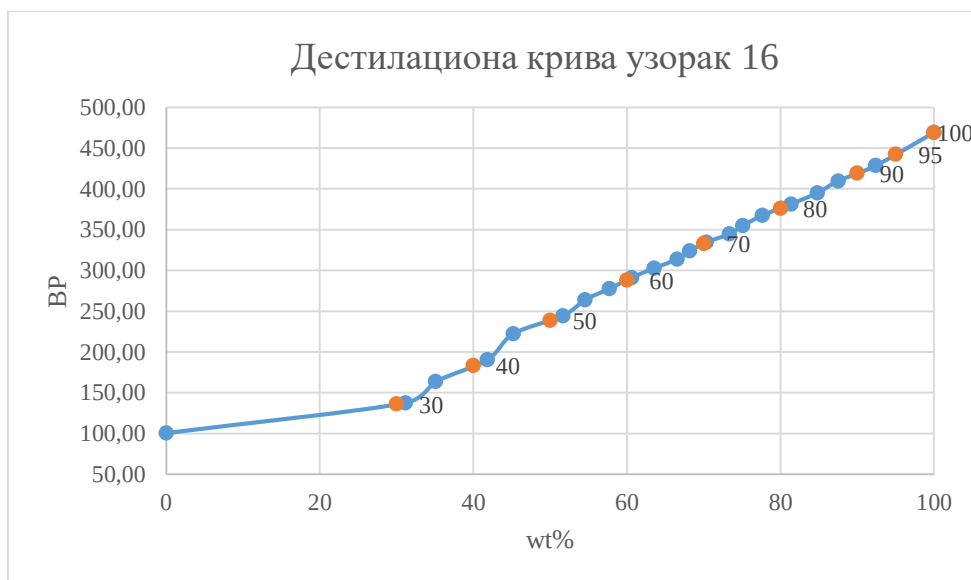
Слика 64: Дестилациона крива за узорак 13



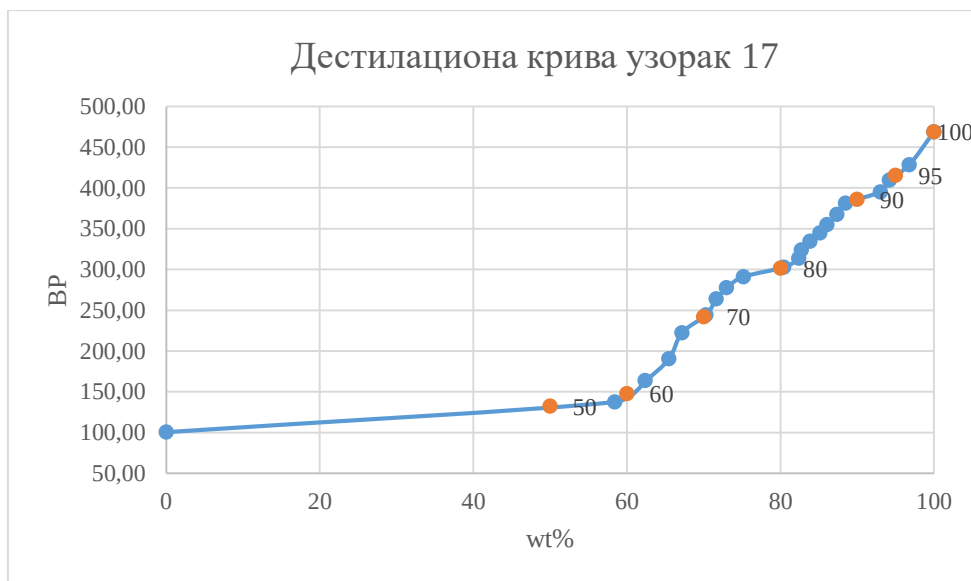
Слика 65: Дестилациона крива за узорак 14



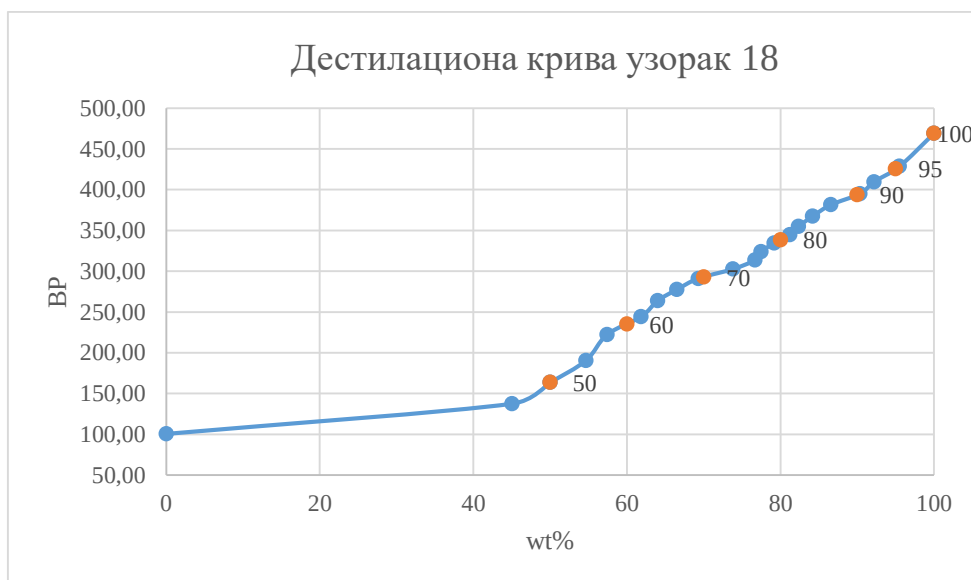
Слика 66: Дестилациона крива за узорак 15



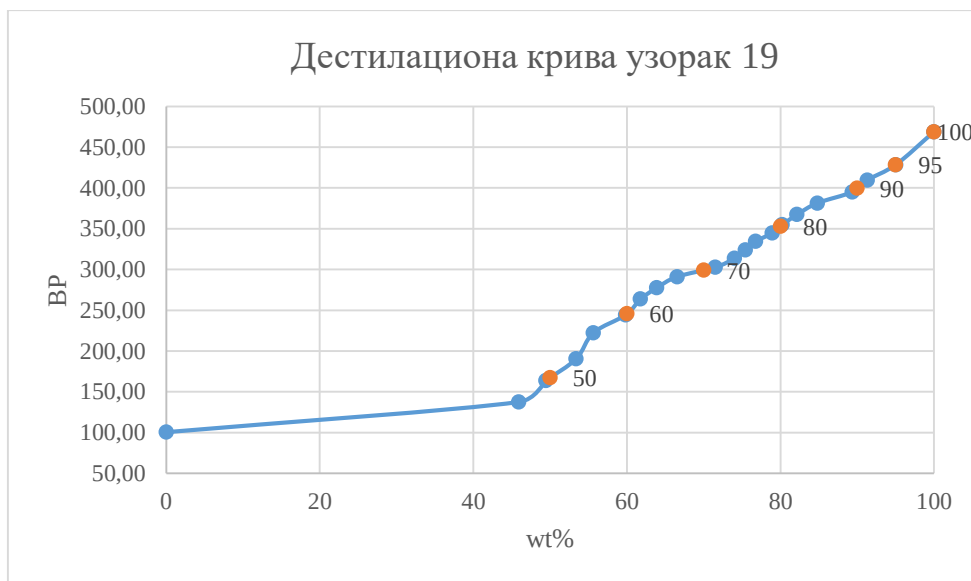
Слика 67: Дестилациона крива за узорак 16



Слика 68: Дестилациона крива за узорак 17



Слика 69: Дестилациона крива за узорак 18



Слика 70: Дестилациона крива за узорак 19

БИОГРАФИЈА АУТОРА

Милица Ђурђевић (дјевојачки Прерадовић) рођена је 10. септембра 1996. године у Бањој Луци. Основну и средњу школу завршила је у Бањој Луци, а потом 2015. године уписује студије на Техничком универзитету у Грацу, на Факултету за техничку хемију, хемијско и процесно инжењерство и биотехнологију, смјер Еколошке системске науке са природним наукама и технологијом. Дипломски рад на тему „Глобални пораст нивоа мора“ („Analyse des globalen Meeresspiegelanstiegs“) одбранила је 2019. године. На истом факултету завршила је и мастер студије, а 2020. године одбранила је са највишом оцјеном и мастер рад на тему „Управљање отпадом и енергетска ефикасност у Босни и Херцеговини и Аустрији“ („Waste management and energy efficiency in Bosnia and Herzegovina and Austria“). Студије трећег циклуса уписала је 2020. године на Универзитету у Бањој Луци, на комбинованом студијском програму Обновљиви извори енергије и еколошко инжењерство.

У говору и писму одлично се служи енглеским и њемачким језиком. За њемачки језик има стечену међународну језичку диплому другог степена (Deutsches Sprachdiplom - DSD II).

Од самог почетка докторских студија, кроз израду научних и прегледних радова у оквиру обавезних и изборних предмета бави се истраживачким радом у области процесног инжењерства, са посебним тежиштем на процесима пиролизе и торефакције. Током студија трећег циклуса, објавила је значајан број радова у истакнутим међународним, часописима и часописима од националног значаја. Такође, 2021. године учествовала је на научно-стручној конференцији Студенти у сусрет науци (StES), на међународној конференцији Савремени материјали, а 2022. и 2024. године на научном скупу са међународним учешћем ”Конференција хемичара, технолога и еколога Републике Српске”.

Од октобра 2021. до марта 2024. године радила је у Фонду за заштиту животне средине и енергетску ефикасност Републике Српске, на пословима енергетске ефикасности и обновљивих извора енергије, као и у сектору за управљање амбалажним отпадом. Од марта 2024. године запослена је у Ректорату Универзитета у Бањој Луци, као виши стручни сарадник у канцеларији за међународну и међууниверзитетску сарадњу.

Изјава 1

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем
да је докторска дисертација

Наслов рада ОПТИМИЗАЦИЈА ПРИНОСА И РАСПОДЈЕЛЕ ПРОДУКАТА ПИРОЛИЗЕ
СМЈЕСЕ ОТПАДНЕ ПЛАСТИКЕ ПРИМЈЕНОМ МЕТОДОЛОГИЈЕ ОДЗИВНИХ
ПОВРШИНА

Наслов рада на енглеском језику OPTIMIZATION OF YIELD AND DISTRIBUTION OF
PYROLYSIS PRODUCTS OF WASTE PLASTIC MIXTURE USING RESPONSE SURFACE
METHODOLOGY

- ☒ резултат сопственог истраживачког рада,
- ☒ да докторска дисертација, у цјелини или у дијеловима, није била предложена за добијање
било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- ☒ да су резултати коректно наведени и
- ☒ да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Бањој Луци, дана 02. 07. 2026. године

Потпис докторанта
Милица Ђурђевић

Изјава 2

Изјава којом се овлашћује Универзитет у Бањој Луци да докторску дисертацију учини јавно доступном

Овлашћујем Универзитет у Бањој Луци да моју докторску дисертацију под насловом
ОПТИМИЗАЦИЈА ПРИНОСА И РАСПОДЈЕЛЕ ПРОДУКАТА ПИРОЛИЗЕ СМЈЕСЕ
ОТПАДНЕ ПЛАСТИКЕ ПРИМЈЕНОМ МЕТОДОЛОГИЈЕ ОДЗИВНИХ ПОВРШИНА

која је моје ауторско дјело, учини јавно доступном.

Докторску дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у дигитални репозиторијум Универзитета у Бањој Луци могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (*Creative Commons*) за коју сам се одлучио/ла.

- ☐ Ауторство
- ☐ Ауторство – некомерцијално
- ☐ Ауторство – некомерцијално – без прераде
- ☒ Ауторство – некомерцијално – дијелити под истим условима
- ☐ Ауторство – без прераде
- ☐ Ауторство – дијелити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Бањој Луци, дана 02. 07. 2026. године

Потпис докторанта
Милица Ђурђевић

ТИПОВИ ЛИЦЕНЦИ КРЕАТИВНЕ ЗАЈЕДНИЦЕ

Ауторство (CC BY)

Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дјела, и прераде, ако се наведе име аутора, на начин одређен од аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

Ауторство - некомерцијално (CC BY-NC)

Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дјела и прераде, ако се наведе име аутора, на начин одређен од аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дјела.

Ауторство - некомерцијално - без прерада (CC BY-NC-ND)

Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дјела, без промјена, преобликовања или употребе дјела у свом дијелу, ако се наведе име аутора, на начин одређен од аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дјела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дјела.

Ауторство - некомерцијално - дијелити под истим условима (CC BY-NC-SA)

Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дијела, и прераде, ако се наведе име аутора, на начин одређен од аутора или даваоца лиценце, и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дјела и прерада

Ауторство - без прерада (CC BY-ND)

Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дјела, без промјена, преобликовања или употребе дјела у свом дијелу, ако се наведе име аутора, на начин одређен од аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дјела.

Ауторство - дијелити под истим условима (CC BY-SA)

Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дјела, и прераде, ако се наведе име аутора, на начин одређен од аутора или даваоца лиценце, и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дјела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

Напомена: Овај текст није саставни дио изјаве аутора.

Више информација на линку: <http://creativecommons.org.rs/>

Изјава 3

Изјава о идентичности штампане и електронске верзије докторске дисертације

Име и презиме аутора Милица Ђурђевић

Наслов рада ОПТИМИЗАЦИЈА ПРИНОСА И РАСПОДЈЕЛЕ ПРОДУКАТА
ПИРОЛИЗЕ СМЈЕСЕ ОТПАДНЕ ПЛАСТИКЕ ПРИМЈЕНОМ МЕТОДОЛОГИЈЕ
ОДЗИВНИХ ПОВРШИНА

Ментор Проф. др Саша Папуга

Изјављујем да је штампана верзија моје докторске дисертације идентична
електронској верзији коју сам предао/ла за дигитални репозиторијум Универзитета у
Бањој Луци.

У Бањој Луци, дана 02. 07. 2026. године

Потпис докторанта
Милица Ђурђевић
