

**Lilia SOSNOWSKA-MACIUKIEWICZ, Sławomir SZUMACHER
Anna BUDZYŃSKA-JÓZWIAK**

Óśrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Rafineryjnego, Płock

ANALIZA WPLYWU PARAMETRÓW KRAKINGU POLIOLEFIN NA WŁASNOŚCI PRODUKTÓW POD KĄTEM OPRACOWANIA TECHNOLOGII PROCESU

Słowa kluczowe

Kraking, polietylen, polipropylen, odpadowe tworzywa sztuczne, katalizator.

Streszczenie

W pracy opisano badania laboratoryjne nad krakingiem katalitycznym lub/i termicznym odpadowych, poliolefinowych tworzyw sztucznych. Ustalono wpływ parametrów pracy reaktora, takich jak temperatura, ilość i jakość surowca, stosunek masowy wsad/katalizator, prędkość przepływu gazu inertnego, na przebieg procesu, uzyski produktów oraz własności fizykochemiczne frakcji węglowodorowej o szerokim zakresie temperatury wrzenia. Stwierdzono, że wzrost ilości ciepła lub prędkości przepływu gazu oraz spadek stosunku masowego wsad/katalizator lub ilości wsadu przyspiesza proces. Wzrost prędkości procesu powoduje zwiększenie wydajności cięższych frakcji kosztem wydajności frakcji benzynowej. Zmiany wymienionych parametrów w niewielkim zakresie wpływają na uzyski produktów procesu.

Wprowadzenie

Wzrost zużycia materiałów z tworzyw sztucznych wynika z ich stosunkowo niskiej ceny i dostępności. Materiały te, ze względu na chemiczną inercję, stanowią zagrożenie dla środowiska naturalnego, wynikające z długotrwałe zaj-

mowanej przestrzeni przez odpady. Z tego powodu opracowywane są metody ich utylizacji i recyklingu [1].

Wśród stosowanych sposobów przetwarzania odpadów z tworzyw sztucznych można wyróżnić:

- wytwarzanie produktów o jakości podobnej do macierzystej,
- wytwarzanie produktów o gorszej jakości,
- konwersja w proste związki chemiczne i paliwa,
- uzyskiwanie energii poprzez spalanie.

Trzecia z wymienionych metod jest korzystną alternatywą, gdyż odpady te są potencjalnie cennym surowcem dla przemysłu rafineryjnego i petrochemicznego [2], [3]. Masowe zastosowanie polietylenu i polipropylenu przyczynia się do dużego zainteresowania destrukcyjnym przetwarzaniem odpadów z tych materiałów. Potencjalnym produktem ich rozkładu są węglowodory. W literaturze opisano procesy prowadzone termicznie [1, 4–7] i w obecności katalizatorów. Procesy katalityczne prowadzono periodycznie [6, 8–12] lub w sposób ciągły z podawaniem na złożę katalizatora poliolefin stopionych [13, 14] lub rozpuszczonych we frakcjach olejowych [7, 15]. Często stosowano także kombinację procesu termicznego i katalitycznego. Tworzywa sztuczne poddawano krakingowi termicznemu, a uzyskane w ten sposób woski rozkładano dalej katalitycznie [16–19].

Opracowanie technologii utylizacji odpadowych poliolefin do ciekłych węglowodorów na drodze krakingu katalitycznego wymaga oceny wpływu różnych czynników na przebieg procesu. Szczególnie jest to istotne dla surowców odpadowych, których skład jest zmienny i trudny do ustalenia. W opisanych poniżej badaniach skoncentrowano się na określeniu wpływu parametrów prowadzenia procesu, istotnych ze względu na opracowywaną technologię destrukcyjnego przetwarzania odpadowych tworzyw sztucznych, na uzyski produktów i własności fizykochemiczne frakcji węglowodorowej o szerokim zakresie temperatury wrzenia. Zbadano wpływ temperatury prowadzenia procesu, stosunku masowego wsad poliolefinowy/katalizator, prędkości przepływu podawanego do reaktora gazu inertnego i objętości zajmowanej przez surowiec w reaktorze. Wyniki tych badań ułatwią optymalizację budowy pracujących reaktorów i prowadzenie procesu przy optymalnych parametrach lub opracowanie nowej konstrukcji reaktora.

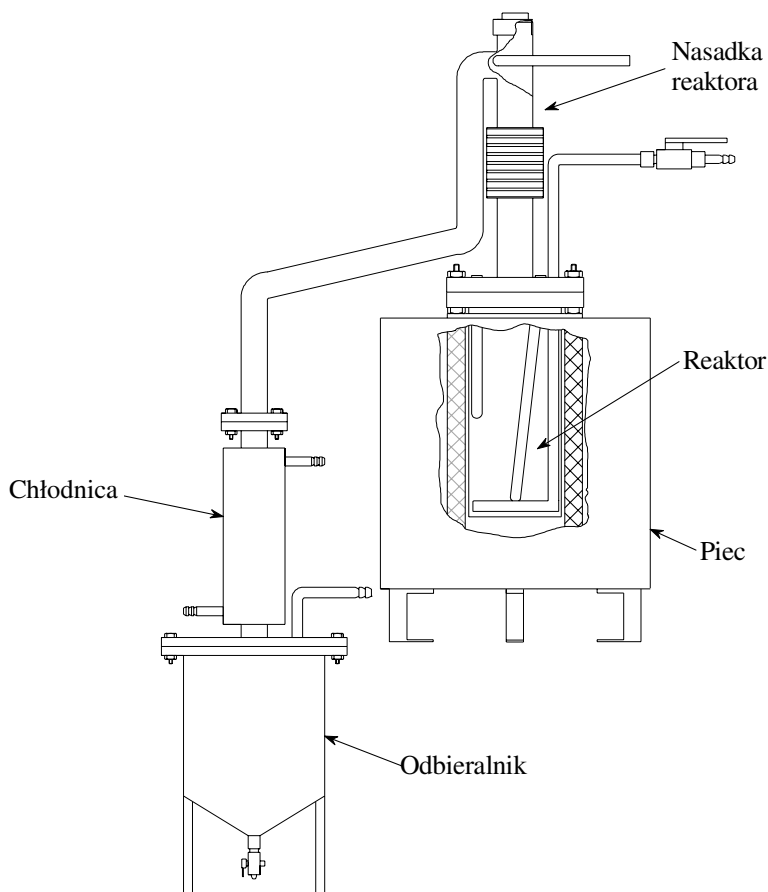
1. Część doświadczalna

1.1. Aparatura

Badania nad krakingiem poliolefin prowadzono w sposób periodyczny w układzie (rys. 1), składającym się z:

- ogrzewanego elektrycznie piec o mocy 5,5 kW;

- reaktora o kształcie walca i pojemności ok. 2 dm^3 , zakończonego połączeniem kołnierzowym;
- nasadki na reaktor, umożliwiającej podawanie gazu do reaktora, zawierającej trzy kieszenie na termopary. W nasadce można umieścić wypełnienie (np. sprasowaną metalową siatkę, pierścienie Białeckiego). Nasadka łączona jest z reaktorem i chłodnicą połączeniami kołnierzowymi;
- chłodnicy z płaszczem zewnętrznym, umożliwiającym przepływ cieczy chłodzącej, zakończonej połączeniami kołnierzowymi. W kołnierzu łączącym chłodnicę z odbieralnikiem umieszczona jest rurka pełniąca rolę odgazowania;
- odbieralnika ze stożkowym dnem. W szczycie stożka znajduje się króciec z kranem, pozwalający na odpuszczenie produktu.



Rys. 1. Aparatura do krakingu tworzyw sztucznych

Rurka odgazowująca układ połączona była węzłem PVC z dolnym króćcem wymrażalnika szklanego zakończonego szlifem połączonym z kolbą o pojemności 500 cm³. Kolba umieszczona była w krystalizatorze o pojemności 900 cm³. W wymrażalniku i krystalizatorze znajdowała się łaźnia chłodząca lód-woda. Górny króciec wymrażalnika był połączony węzłem PCV z wyporowym licznikiem gazu.

Azot do reaktora doprowadzano z butli poprzez rotometr i króciec umieszczony w kołnierzu nasadki reaktora.

Temperaturę reaktora ustawiano za pomocą regulatora i wskaźnika temperatury zaopatrzonego w termoparę typu J, umieszczoną w kieszeni wspawanej w kołnierz nasadki reaktora i sięgającą do jego dna. Temperaturę środka reaktora mierzono za pomocą termopary typu K, a temperaturę szczytu reaktora za pomocą czujnika temperatury Pt 100.

1.2. Surowce i katalizator

Surowcem dla krakingu były regranulaty polietylenowe (PE) i polipropylenowe (PP) oraz wstępnie pocięte folie PE, stosowane w Pionie Handlu i Produkcji z Tworzyw Sztucznych OBR PR. Katalizatorem krakingu był katalizator stosowany w instalacji Fluidalnego Krakingu Katalitycznego II (FKK II) w PKN ORLEN S.A.

1.3. Sposób prowadzenia badań

W reaktorze umieszczano ustaloną masę (najczęściej 600 g) poliolefin i katalizatora (najczęściej 6 g). Reaktor umieszczano w piecu i ogrzewano go do ok. 200°C. Po upłynięciu tworzyw sztucznych zestawiano aparaturę i przepuszczano przez nią azot z prędkością ok. 10 dm³/h w celu odtlenienia surowca. Nastawiano regulator ogrzewania pieca na wybraną temperaturę i prowadzono proces. Za pomocą rotometru ustalano przepływ azotu, kontrolując go przez cały przebieg procesu. Ciekłe produkty krakingu gromadziły się w odbieralniku oraz w kolbie połączonej z wymrażalnikiem chłodzonym mieszaniną wody z lodem. Kolba umieszczona była w krystalizatorze wypełnionym mieszaniną wody z lodem. Objętość gazowych produktów reakcji mierzono licznikiem gazowym. Proces przerywano po przegrzaniu wnętrza reaktora powyżej 100°C ponad nastawę regulatora i spadku temperatury odbioru oparów z reaktora do ok. 50°C. Masę ciekłego i stałego produktu reakcji określano wagowo. Jako masę pozostałości przyjmowano różnicę masy reaktora po procesie i masy pustego reaktora pomniejszoną o masę katalizatora.

Za czas reakcji przyjmowano okres pomiędzy osiągnięciem przez dół reaktora 370°C, a jego przegrzaniem o 70°C powyżej zadanej wartości temperatury.

1.4. Analizy ciekłego produktu krakingu

Określano następujące własności frakcji węglowodorowej o szerokim zakresie temperatury wrzenia otrzymanej w wyniku krakingu poliolefinowych tworzyw sztucznych:

- gęstość wg PN ISO 3675,
- temperaturę płynięcia wg PN-ISO 3016,
- temperaturę mętnienia wg PN-ISO 3015,
- skład frakcyjny metodą destylacji atmosferycznej wg PN-EN ISO 3405.

2. Wyniki badań

Wykonano badania w periodycznym układzie do procesów krakingowych w celu ustalenia wpływu warunków prowadzenia procesu na czas trwania procesu, uzyski produktów i własności frakcji węglowodorowej o szerokim zakresie temperatury wrzenia. Surowcem do krakingu był PE i PP wstępnie wysuszony i odtleniony w przepływie azotu. Określono wpływ parametrów istotnych ze względu na projektowaną technologię utylizacji odpadowych poliolefin: temperatury, prędkości przepływu gazu inertnego (azotu) przez reaktor, objętości reaktora zajmowanej przez surowiec i stosunku masowego wsad/katalizator.

2.1. Temperatura

Wykonano badania krakingu: PE, przy nastawie regulatora temperatury sterującego ogrzewaniem reaktora na 370°C, 400°C, 450°C i 500°C oraz PP przy 370°C i 400°C. W reaktorze umieszczano 600 g tworzywa sztucznego i 6 g katalizatora. Badania prowadzono bez przepływu gazu inertnego przez reaktor. Wybrane parametry prowadzenia procesu, uzyski i własności produktów zestawiono w tabeli 1.

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że wraz ze wzrostem ilości ciepła dostarczonego do reaktora spada czas, po jakim następuje całkowita konwersja poliolefin. Zauważono, że kraking PE prowadzony w 370°C przebiega wolno, dlatego po 170 min reakcji w tej temperaturze zwiększono nastawę temperatury na 400°C, co spowodowało, że reakcja zakończyła się po dalszych 120 min. Przy nastawie temperatury reaktora 400°C całkowity kraking PE trwał ok. 180 min. Wyniki te znajdują potwierdzenie w opisach literaturowych badań termogravimetrycznych próbek PE o niskiej gęstości (LDPE), dla których stwierdzono temperaturę początku ubytku masy, wynoszącą 400°C [20–21]. Przy nastawie 450°C i 500°C czas, po którym przebiegła całkowita konwersja PE był zbliżony i wyniósł 60÷70 min. Mimo nastawy regulatora temperatury na 450°C i 500°C, wskazania temperatury wewnątrz reaktora nie przekraczały 400°C. Wskazuje to, że reakcje krakingu PE i oddestylowanie produktów reakcji przebiegają w temperaturze nie wyższej od 400°C.

Tabela 1. Wybrane parametry prowadzenia krakingu PE i PP, uzyski produktów oraz własności ciekłego produktu procesu w zależności od temperatury prowadzenia procesu

Parametr	PE				PP	
	370**	400	450	500	370	400
Nastawa temperatury reaktora [°C]	370**	400	450	500	370	400
Czas reakcji [min]	290**	180	70	60	170	90
Uzysk produktów ciekłych [% wag.]	85,0	84,8	93,3	93,5	88,3	90,8
Pozostałość [% wag.]	0,7	0,3	0,8	0,7	0,3	0,3
Straty (w tym gazy) [% wag.]	14,3	14,9	5,9	5,8	11,4	8,9
Gęstość* w 20°C [kg/m]	773	765	785	781	762	760
Skład frakcyjny* [°C]						
0% obj.	64	43	52	44	51	35
5% obj.	97	77	90	85	83	70
10% obj.	119	95	122	119	103	88
20% obj.	134	125	178	174	129	123
30% obj.	165	149	228	218	145	136
40% obj.	193	175	267	258	165	164
50% obj.	227	205	302	293	190	195
60% obj.	260	233	330	322	221	229
70% obj.	291	263	357	343	245	257
80% obj.	320	293	374	368	269	288
90% obj.	355	349		378	300	324
95% obj.					325	
Wydajność [% obj.]/KD [°C]	94/370	92/349	89/377	92/378	97/333	94/344
Pozostałość [% obj.]	5	6	8	6	2	4
Straty [% obj.]	1	2	3	2	1	2
Temperatura płynięcia* [°C]	15	11	27	26	<4	<4
Temperatura mętnienia* [°C]	19	18	29	28	<1	<1

* Analizy wykonano dla ciekłego produktu procesu.

** Ponieważ reakcja przebiegała wolno, po 170 min zwiększono nastawę temperatury na 400°C

W przypadku krakingu PP stwierdzono, że całkowite skrakowanie wsadu w 370°C trwało 170 min, a w 400°C – 90 min. Rezultaty te potwierdzają dane literaturowe, dotyczące badań termogravimetrycznych, gdzie stwierdzono, że początek ubytku masy próbki PP następował w 370°C [22].

W oparciu o uzyskane wyniki można stwierdzić, że kraking PE wymaga wyższej temperatury niż kraking PP. Jak już wspomniano, PP skrakował całkowicie po 170 min w 370°C, podczas gdy w tym samym czasie i temperaturze stwierdzono niepełny rozkład PE. Niższa temperatura potrzebna do konwersji PP wynika prawdopodobnie z obecności w łańcuchach polimeru trzeciorzędowych atomów węgla, co sprzyja reakjom krakingu.

Niezależnie od nastawy temperatury pieca z PE uzyskano poniżej 1% wag., a z PP poniżej 0,5% wag. koks. Zbliżone uzyski ciekłego produktu procesu otrzymano po krakingu PE w 370/400 °C i w 400°C. Zwiększenie nastawy tem-

peratury do 450°C i/lub 500°C spowodowało wzrost wydajności tego produktu. Może to wynikać z krótszego przebiegu procesu i szybkiego oddestylowania cięższych węglowodorów, które w niższej temperaturze ulegają krakingowi z wydzieleniem gazów. Wskazują na to skład frakcyjny i własności fizyczne głównego produktu procesu. Produkt otrzymany z PE przy nastawie temperatury 450°C i 500°C zawierał ok. 25% obj. frakcji benzynowej, ok. 50% obj. frakcji charakterystycznej dla oleju napędowego i ok. 25% obj. pozostałości. Produkt ten charakteryzował się gęstością w 20°C w zakresie 780÷785 kg/m³ i temperaturą płynięcia powyżej 25°C. Przy nastawie temperatury pieca 370/400°C i 400°C zawartość frakcji benzynowej mieściła się w zakresie 45÷50% obj., oleju napędowego – 40÷45% obj., a pozostałość wynosiła ok. 10 obj. W obu otrzymanych produktach temperatura płynięcia spadła poniżej 20°C.

Podobne wyniki uzyskano po krakingu PP. Z procesu prowadzonego w 370°C otrzymano mniej produktów ciekłych w stosunku do procesu prowadzonego w 400°C, odpowiednio ok. 88% wag. i ok. 91% wag. Frakcja węglowodorowa o szerokim zakresie temperatury wrzenia miała w obu przypadkach zbliżoną zawartość frakcji benzynowej i oleju napędowego wynoszącą odpowiednio ok. 50% obj. i ok. 45% obj. Oba produkty charakteryzowały się temperaturą płynięcia poniżej 4°C i gęstością w 20°C ok. 760 kg/m³.

2.2. Przepływ azotu

Wykonano badania krakingu PE przy prędkości przepływu azotu przez reaktor 30 dm³/h, 70 dm³/h, 94 dm³/h i bez przepływu azotu oraz PP – przy 30 dm³/h i bez przepływu azotu. W reaktorze umieszczono 600 g poliolefin i 6 g katalizatora. Proces prowadzono przy nastawie regulatora temperatury wynoszącej 400°C. Wybrane parametry prowadzenia procesu, uzyski i własności produktów zestawiono w tabeli 2.

Stwierdzono, że wraz ze wzrostem prędkości przepływu gazu przez reaktor spada czas, po którym surowiec ulega całkowitemu skrakowaniu dla PE ze 180 min bez przepływu gazu do 110 min przy przepływie 94 dm³/h, a dla PP z 90 min bez przepływu gazu do 70 min przy przepływie 30 dm³/h.

Niezależnie od prędkości przepływu azotu uzyskano nie więcej niż 1% wag. koksu po krakingu PE i poniżej 0,5% wag. z PP. Wraz ze wzrostem przepływu gazu wydajność produktów ciekłych rosła przy rozkładzie PE i była zbliżona dla PP. Może to wynikać z krótszego czasu reakcji przy zwiększonym przepływie azotu i oddestylowania cięższych produktów procesu.

Wzrost prędkości przepływu gazu inertnego przez reaktor powoduje, że produkt krakingu jest cięższy. Dla produktu krakingu PE zanotowano wzrost gęstości mierzonej w 20°C od 765 kg/m³ bez podawania azotu do 793 kg/m³ przy przepływie azotu 94 dm³/h, a dla produktu krakingu PP zbliżoną dla obu prób – ok. 760 kg/m³.

Tabela 2. Wybrane parametry prowadzenia krakingu PE i PP, uzyski produktów oraz własności ciekłego produktu procesu w zależności od prędkości przepływu azotu

Parametr	PE				PP	
	0	30	70	94	0	30
Prędkość przepływu azotu [dm ³ /h]						
Czas reakcji [min.]	180	170	140	110	90	70
Uzysk produktów ciekłych [% wag.]	84,8	86,7	86,8	87,7	90,8	90,2
Pozostałość [% wag.]	0,3	0,8	0,7	1,0	0,3	0,3
Straty (w tym gazy) [% wag.]	14,9	12,5	12,5	11,3	8,9	9,5
Gęstość* w 20°C [kg/m]	765	781	786	793	760	762
Skład frakcyjny* [°C]						
0% obj.	43	66	75	81	35	40
5% obj.	77	98	106	124	70	72
10% obj.	95	125	128	154	88	92
20% obj.	125	160	170	200	123	125
30% obj.	149	197	210	241	136	144
40% obj.	175	229	242	270	164	165
50% obj.	205	255	276	300	195	199
60% obj.	233	280	299	320	229	232
70% obj.	263	301	322	344	257	262
80% obj.	293	321	345	365	288	293
90% obj.	349	344	370	377	324	325
95% obj.		359				351
Wydajność [% obj.]/KD [°C]	92/349	97/362	94/375	91/377	94/344	96/351
Pozostałość [% obj.]	6	2	5	7	4	3
Straty [% obj.]	2	1	1	2	2	1
Temperatura płynięcia* [°C]	11	<3	15	24	<4	<4
Temperatura mętnienia* [°C]	18	2	19	30	<1	<1

* Analizy wykonano dla ciekłego produktu procesu.

Wraz ze wzrostem prędkości podawania azotu w głównym produkcie procesu spada zawartość frakcji benzynowej, przy zwiększeniu zawartości cięższych frakcji. Po krakingu PE prowadzonym bez przepływu azotu otrzymano ok. 50% obj. frakcji benzynowej i ok. 40% obj. frakcji oleju napędowego, przy przepływie azotu z prędkością 30 dm³/h uzyskano odpowiednio – ok. 30% obj. i ok. 60% obj., przy 70 dm³/h – ok. 25% obj. i 55% obj., a przy 94 dm³/h – ok. 20% obj. i 55% obj. Z PP bez podawania azotu i z prędkością przepływu azotu ok. 30 dm³/h uzyskano ok. 50% obj. frakcji benzynowej i ok. 45% obj. frakcji oleju napędowego.

Otrzymane wyniki wskazują, że prędkość przepływu gazu inertnego ma większy wpływ na wydajności produktów i własności fizykochemiczne szeroko zakresowej frakcji węglowodorowej podczas krakingu PE, niż PP. Według danych literaturowych [22] temperatura, w której następuje inicjacja rozkładu PP jest o 30°C niższa od temperatury, dla której prowadzono badania. Prawdopo-

dobnie dlatego prędkość przepływu gazu przez reaktor miała mały wpływ na otrzymane produkty procesu.

2.3. Masa surowca

Wykonano badania krakingu PE przy wsadzie surowca wynoszącym 300 g, 400 g, 500 g, 600 g, 700 g, 800 g i 900 g. Stosunek wagowy wsad/katalizator wyniósł 100/1, nastawa regulatora temperatury – 400°C, a przepływ azotu przez reaktor – 30 dm³/h. Wybrane parametry prowadzenia procesu, uzyski i własności produktów zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wybrane parametry prowadzenia krakingu PE, uzyski produktów oraz własności ciekłego produktu procesu w zależności od ilości surowca w reaktorze

Parametr	PE						
	300	400	500	600	700	800	900
Wsad surowca do reaktora [g]	300	400	500	600	700	800	900
Czas reakcji [min.]	60	100	130	170	170	180	180
Uzysk produktów ciekłych [% wag.]	85,7	86,3	86,8	86,7	88,0	89,3	89,4
Pozostałość [% wag.]	1	1,5	1	0,8	1,9	0,9	1,2
Straty (w tym gazy) [% wag.]	13,3	12,2	12,2	12,5	10,1	9,8	9,4
Gęstość* w 20°C [kg/m]	779	781	782	781	783	786	785
Skład frakcyjny* [°C]							
0% obj.	68	65	59	66	70	64	68
5% obj.	104	112	102	98	104	106	110
10% obj.	121	124	127	125	126	130	134
20% obj.	155	153	161	160	163	170	174
30% obj.	188	191	195	197	201	208	214
40% obj.	220	223	227	229	231	243	250
50% obj.	245	251	253	255	259	272	276
60% obj.	266	273	280	280	283	297	302
70% obj.	287	294	297	301	306	320	328
80% obj.	306	313	319	321	328	342	351
90% obj.	327	337	339	344	353	371	379
95% obj.	344	363	361	359	373	385	
Wydajność [% obj.]/KD [°C]	96/350	97/367	96/365	97/362	96/376	96/385	94/381
Pozostałość [% obj.]	3	2	3	2	3	3	4,5
Straty [% obj.]	1	1	1	1	1	1	1,5
Temperatura płynięcia* [°C]	<3	<3	<3	<3	9	15	23
Temperatura mętnienia* [°C]	<0	<0	3	2	11	18	25

*Analizy wykonano dla ciekłego produktu procesu.

Wykonane badania wskazują, że zwiększenie wsadu surowcowego powoduje wydłużenie czasu reakcji. Jest to zwłaszcza widoczne przy wzroście ilości surowca od 300 g (czas reakcji 60 min) do 600 g (czas reakcji 170 min). Zwiększenie ilości surowca powyżej 600 g nieznacznie wpływało na czas konieczny do całkowitego skrakowania wsadu surowcowego.

Nie stwierdzono zależności między wydajnością koksu a ilością surowca. Dla wszystkich prób uzyskano poniżej 2% wag. koksu. Zwiększanie ilości surowca spowodowało wzrost wydajności ciekłego produktu procesu od 85,7% wag. dla 300 g wsadu do 89,4% wag. dla 900 g wsadu. Może to wynikać ze stosunkowo mniejszych strat przy zwiększonej ilości surowca.

Badania składu frakcyjnego wykazały, że wzrost ilości surowca w reaktorze nieznacznie wpływa na zawartość benzyny, a mocniej na zawartość frakcji charakterystycznej dla oleju napędowego w głównym produkcie procesu. Niezależnie od stopnia początkowego wypełnienia reaktora uzyskano ok. 30% obj. frakcji benzynowej, natomiast frakcji charakterystycznej dla oleju napędowego przy wsadzie 300÷600 g uzyskano ok. 65% obj., przy 700 g – ok. 60% obj., przy 800 g ok. 55% obj., a przy 900 g – ok. 50% obj.

Analizy ciekłego produktu procesu wskazują nieznaczny wpływ początkowej ilości surowca w reaktorze na gęstość produktu. W 20°C mieściła się ona w zakresie 779÷786 kg/m³ i miała tendencję rosnącą wraz ze zwiększaniem ilości surowca. Temperatura płynięcia i mętnienia uzyskanych produktów rosła wraz ze wzrostem ilości surowca.

2.4. Stosunek masowy wsad/katalizator

Wykonano badania krakingu PE bez katalizatora i przy stosunku masowym surowiec/katalizator wynoszącym odpowiednio 100/1 i 10/1. W reaktorze umieszczano 600 g PE i odpowiednią masę katalizatora. Nastawa regulatora temperatury wynosiła 400°C, a przepływ azotu przez reaktor – 30 dm³/h. Wybrane parametry prowadzenia procesu, uzyski i własności produktów zestawiono w tabeli 4.

Badania wykazały, że zmniejszenie stosunku masowego surowiec/katalizator powoduje skrócenie czasu koniecznego do całkowitego skrawania surowca. Bez katalizatora proces trwał 260 min, przy stosunku surowiec/katalizator 100/1 – 170 min, a przy 10/1 – 150 min. Oznacza to, że obecność w reaktorze stosunkowo niewielkiej ilości katalizatora przyspiesza przebieg procesu. Dalsze zwiększanie jego zawartości nie ma już takiego znaczenia. Potwierdzeniem tego są badania termogravimetryczne rozkładu mieszaniny LDPE z zeolitami. Dla polimeru w obecności HZSM-5 lub HUS-Y (zawartość zeolitu 10% wag.) zanotowano początek ubytku masy przy 325°C [23, 24]. Jest to spadek o 75°C w stosunku do polimeru bez dodatku katalizatora [20, 21]. Dalsze zwiększanie zawartości zeolitu HUS-Y nie wpływało już tak drastycznie na temperaturę procesu. Początek ubytku masy dla zawartości katalizatora 20% i 33% wag. zanotowano przy 300°C, a dla 50% wag. i 67% wag. przy 280°C [11].

W innym badaniu obecność katalizatora przemysłowego stosowanego w instalacjach fluidalnego krakingu katalitycznego spowodowała, że początek ubytku

ku masy HDPE następował przy 370°C, a PP – przy 320°C. Stężenia katalizatora w obu przypadkach nie podano [22].

W procesie prowadzonym bez katalizatora otrzymano ok. 2% wag. koksu, a po dodaniu katalizatora – poniżej 1% wag. Zauważono, że niezależnie od ilości katalizatora w reaktorze otrzymano zbliżoną wydajność ciekłej frakcji węglowodorowej, nieznacznie rosnącą ze wzrostem zawartości katalizatora we wsadzie krakingowym.

Analizy głównego produktu procesu wskazują, że niezależnie od zawartości katalizatora we wsadzie, własności ciekłej frakcji węglowodorowej są zbliżone, a produkt otrzymany bez katalizatora nieco się różni. Jego gęstość w 20°C wyniosła 785 kg/m³, podczas gdy produktów procesu katalitycznego – 781 kg/m³. Wszystkie produkty zawierały ok. 30% obj. frakcji benzynowej, ale frakcji oleju napędowego było ok. 65% obj. po procesie w obecności katalizatora i ok. 55% obj. bez katalizatora. Temperatura płynięcia i mętnienia ciekłego produktu po procesie biegnącym w obecności katalizatora była ponad 20°C niższa od frakcji będącej produktem procesu bez katalizatora.

Tabela 4. Wybrane parametry prowadzenia krakingu PE, wydajności produktów oraz własności ciekłego produktu procesu w zależności od stosunku masowego wsad/katalizator

Parametr	PE		
	–	100/1	10/1
Stosunek wsad/katalizator [wag.]	–	100/1	10/1
Czas reakcji [min]	260	170	150
Uzysk produktów ciekłych [% wag.]	86,2	86,7	87,0
Pozostałość [% wag.]	2,0	0,8	0,2
Straty (w tym gazy) [% wag.]	11,8	12,5	12,8
Gęstość* w 20°C [kg/m]	785	781	781
Skład frakcyjny* [°C]			
0% obj.	66	66	59
5% obj.	106	98	99
10% obj.	130	125	121
20% obj.	168	160	159
30% obj.	203	197	193
40% obj.	233	229	226
50% obj.	260	255	255
60% obj.	284	280	281
70% obj.	308	301	302
80% obj.	337	321	320
90% obj.	374	344	343
95% obj.	384	359	358
Wydajność [% obj.]/KD [°C]	95/384	97/362	97/365
Pozostałość [% obj.]	4	2	2
Straty [% obj.]	1	1	1
Temperatura płynięcia* [°C]	23	<3	<3
Temperatura mętnienia* [°C]	25	2	1

* Analizy wykonano dla ciekłego produktu procesu.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań krakingu poliolefinowych tworzyw sztucznych zauważono, że:

- wzrost szybkości przebiegu procesu można osiągnąć przez zwiększenie: ciepła podawanego do reaktora, prędkości podawania gazu inertnego do środowiska reakcji, zawartości katalizatora oraz obniżenie stopnia wypełnienia reaktora;
- w wykonanym zakresie badań zmiana parametrów prowadzenia procesu zmienia w stosunkowo niewielkim zakresie wydajność ciekłej frakcji węglowodorowej (85÷91% wag.) i koksu (0,2÷2,0% wag.);
- wzrost prędkości krakowania poliolefin powoduje spadek wydajności frakcji benzynowej, przy zwiększeniu wydajności cięższych frakcji, a także pogorszenie własności niskotemperaturowych produktu (np. temperatury płynięcia, temperatury mętnienia).

Dobór parametrów prowadzenia procesu krakingu poliolefinowych tworzyw sztucznych zależy od założonego docelowego produktu. Dla maksymalizacji wydajności frakcji benzynowej należy prowadzić kraking poliolefin bez przepływu gazu inertnego, w ok. 400°C. Zwiększenie zawartości frakcji olejowej kosztem frakcji benzynowej wymaga podawania gazu przy 400°C. Należy przy tym pamiętać, że zbyt duże prędkości podawania gazu do reaktora mogą powodować wzrost zawartości frakcji o temperaturze wrzenia powyżej 350°C.

W procesie powinien być stosowany katalizator w stężeniu przynajmniej ok. 1% wag.

Praca naukowa finansowana ze środków Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, wykonana w ramach realizacji Programu Wieloletniego pn. „Doskonalenie systemów rozwoju innowacyjności w produkcji i eksploatacji w latach 2004–2008”.

Bibliografia

1. Ng S.H.: Conversion of polyethylene blended with VGO to Transportation Fuels by Catalytic Cracking. *Energy & Fuels* 2005, vol. 9, s. 216–224.
2. Fouhy K., Kim J., Moore S., Culp E.: Plastics recycling's diminishing returns. *Chem. Eng.* 1993, vol. 100, s. 30.
3. Shelley S., Fouhy K., Moore S.: Plastics reborn. *Chem. Eng.* 1992, vol. 99, s. 30.
4. Sakata Y., Uddin M.A., Muto A.: Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1999, vol. 51, s. 135–155.
5. Aguado R., Olazar M., San José M.J, Gaisán B., Bilbao J.: Wax formation in the pyrolysis of polyolefins in a conical spouted bed reactor. *Energy & Fuels* 2002, vol. 16, s. 1429–1437.

6. Aguado J., Soltelo J. L., Serrano D.P., Calles J.A., Escola J.M.: Catalytic conversion of polyolefins into liquid fuels over MCM-41: comparison with ZSM-5 and amorphous $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Energy & Fuels* 2003, vol. 11, s. 1225–1231.
7. Arandes J.M., Abajo J., López-Valerio D., Fernández J., Azkoiti M.J., Olazar M., Bilbao J.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, vol. 36, s. 4523–4529.
8. Beltrame P.L., Carniti P., Audisio G., Bertini F.: Catalytic degradation of polymers: Part II—Degradation of polyethylene. *Polym. Degrad. Stabil.* 1989, vol. 26, s. 209–220.
9. Shabtai J., Xiao X., Zwierczak W.: Depolymerization–liquefaction of plastics and rubbers. 1. Polyethylene, polypropylene, and polybutadiene. *Energy & Fuels* 1997, vol. 11, s. 76–87.
10. Manos G., Garforth A., Dwyer J.: Catalytic degradation of high-density polyethylene over different zeolitic structures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, vol. 39, s. 1198–1202.
11. Manos G., Garforth A., Dwyer J.: Catalytic degradation of high-density polyethylene on an ultrastable–Y zeolite. Nature of initial polymer reactions, pattern of formation of gas and liquid products, and temperature effects. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, vol. 39, 1203–1208.
12. Seddegi Z.S., Budrthumal U., Al-Arfaj A.A., Al-Amer A. M., Barri S.A.J.: Catalytic cracking of polyethylene over all–silica MCM-41 molecular sieve. *Appl. Catal. A – Gen.* 2002, vol. 225, s. 167–176.
13. Ishihara Y., Nanbu H., Ikemura T., Takesue T.: Catalytic decomposition of polyethylene using a tubular flow reactor system. *Fuel* 1990, vol. 69, s. 978–984.
14. Sharratt P.N., Lin Y.H., Garforth A.A., Dwyer J.: Investigation of the catalytic pyrolysis of high-density polyethylene over a HZSM-5 catalyst in a laboratory fluidized-bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, vol. 36 s. 5118–5124.
15. De la Puente G., Klocker C., Sedran U.: Conversion of waste plastics into fuels. Recycling polyethylene in FCC. *Appl. Catal. B – Envir.* 2002, vol. 36, s. 279–285.
16. Ng S.H., Seoud H., Stanculescu M., Sugimoto Y.: Conversion of polyethylene to transportation fuels through pyrolysis and catalytic cracking. *Energy & Fuels* 1995, vol. 9, s. 735–742.
17. Songip A.R., Masuda T., Kuwahara M., Hashimoto K.: Kinetic studies for catalytic cracking of heavy oil from waste plastics over REY zeolite. *Energy & Fuels* 1994, vol. 8, s. 131–135.
18. Songip A.R., Masuda T., Kuwahara M., Hashimoto K.: Production of high-quality gasoline by catalytic cracking over rare-earth metal exchanged Y-type zeolites of heavy oil from waste plastics. *Energy & Fuels* 1994, vol. 8, s. 136–140.

19. Okhita H., Nishiyama R., Tochihara Y., Mizushima T., Kakuta N., Morioka Y., Ueno A., Namiki Y., Tanifuji S., Katoh H., Sunazuka H., Nakayama R., Kuroyanagi T.: Acid properties of silica-alumina catalysts and catalytic degradation of polyethylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, vol. 32, s. 3112–3116.
20. Serrano D.P., Aguado J., Escola J.M., Garagorri E., Rodriguez J.M., Morselli L., Palazzi G., Orsi R.: Feedstock recycling of agriculture plastic film wastes by catalytic cracking. *Appl. Catal. B: Env.* 2004, vol. 49, s. 257–265.
21. Ranzi E., Dente M., Faravelli T., Bozzano G., Rabini S., Nava R., Coyyani V., Tognotti L.: Kinetic modeling of polyethylene and polypropylene thermal degradation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1997, vol. 40–41, s. 305–319.
22. Marcilla A., Garcia-Quesad J.C., Sanchez S., Ruiz R.: Study of the catalytic pyrolysis behaviour of polyethylene-polypropylene mixtures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2005, vol. 74, s. 387–392.
23. Marcilla A., Beltran M.I., Navarro R.: Effect of regeneration temperature and time on the activity of HUSY and HZSM5 zeolites during the catalytic pyrolysis of polyethylene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2005, vol. 74, s. 361–369.
24. Marcilla A., Beltran M.I., Hernandez F., Navarro R.: HZSM5 and HUSY deactivation during the catalytic pyrolysis of polyethylene. *Appl. Catal. A: Gen.* 2004, vol. 278, s. 37–43.

Recenzent:

Janusz TRAWCZYŃSKI

Analysis of polyolefin cracking conditions on product properties

Key words

Cracking, polyethylene, polypropylene, waste plastics, catalyst.

Summary

Effect of the parameters of waste polyolefin catalytic cracking reaction (temperature, quantity and quality of plastics, ratio of plastics/catalyst and flow rate of inert gas) on the course and yield of reaction, as well as on physico-chemical properties of the liquid hydrocarbon fraction was studied. The results showed that increasing either temperature or flow rate of inert gas accelerated the conversion of waste plastics. A similar effect was observed after decreasing the mass ratio of plastics/catalyst or quantity of waste polyolefin. The changes of the examined factors hardly had an effect on the yield of reaction. Moreover, the acceleration of the process caused a decrease of gasoline and an increase in concentration of heavier hydrocarbons.