

**Lilia SOSNOWSKA-MACIUKIEWICZ, Sławomir SZUMACHER,
Anna BUDZYŃSKA-JÓZWIAK**
Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Rafineryjnego, Płock

WPLYW POLIMERÓW ZAWIERAJĄCYCH HETEROATOMY NA WYDAJNOŚĆ I WŁASNOŚCI PRODUKTÓW KRAKINGU POLIOLEFIN

Słowa kluczowe

Kraking, polietylen, polipropylen, poli(chlorek winylu), poliamidy, poli(tereftalan etylenu), odpadowe tworzywa sztuczne, katalizator.

Streszczenie

W pracy przeanalizowano wpływ potencjalnych zanieczyszczeń surowca dla instalacji krakingu odpadowych poliolefinowych tworzyw sztucznych na przebieg procesu oraz wydajność i właściwości fizykochemiczne produktu. Ustalono wpływ obecności powszechnie stosowanych tworzyw sztucznych zawierających azot (poliamidy), chlor (PVC) i tlen (PET) oraz mieszaniny tych polimerów z celulozą. Stwierdzono, że obecność wymienionych materiałów niekorzystnie wpływa na proces i jego produkty. Wzrasta wydajność koksu, spada wydajność i pogarszają się niskotemperaturowe właściwości głównego produktu procesu. Ponadto produkt ten zawiera chlorowe, azotowe lub/i tlenowe związki organiczne.

Wprowadzenie

Rosnące zużycie tworzyw sztucznych powoduje wzrost ich produkcji, a w następstwie ilości odpadów. Aby zmniejszyć objętość zajmowaną przez odpady, można je poddać destrukcyjnej przeróbce z utworzeniem ciekłych pro-

duktów węglowodorowych. Produkty te mogą znaleźć zastosowanie jako dodatki do paliw płynnych [1–4] lub jako surowiec dla procesów rafineryjnych i petrochemicznych [5–6].

Odpadowy surowiec poliolefinowy jest pozyskiwany z wysypisk komunalnych lub/i z regranulacji odpadów opakowaniowych. Mimo prowadzonej wstępnej segregacji śmieci, jedynie fachowiec o wysokich kwalifikacjach potrafi odróżnić poszczególne rodzaje tworzyw sztucznych, zwłaszcza w materiałach kompozytowych, m.in. foliach wielowarstwowych. Odpady te mogą zawierać obok poliolefin, czy polistyrenu rozkładających się z utworzeniem węglowodorów, także polimery zawierające heteroatomy (chlor, azot, tlen). Rozkład poliamidów prowadzi do utworzenia związków aminowych, innych związków organicznych zawierających azot oraz ketonów [7–9]. Z rozkładu polichlorku winylu (PVC) tworzą się związki chloroorganiczne. Badania mechanizmu rozkładu polichlorku winylu wykazały, że pierwszym etapem reakcji jest dehydrochlorowanie, zachodzące w 250–350°C [10–12]. W ten sposób w chlorowodór przekształca się 99,6% wag. zawartego w polimerze chloru. Chlorowodór wydzielany w czasie krakingu mieszaniny tworzyw sztucznych może reagować z powstającymi równolegle olefinami tworząc związki chloroorganiczne. Takie reakcje będą przebiegały zwłaszcza w obecności produktów krakingu poliolefin. Z rozkładu poli(octanu winylu) powstaje kwas octowy [13–15] z poli(tereftalanu etylenu) m.in. kwas benzoesowy, acetofenon oraz inne kwasy i ketony aromatyczne [16–18].

Związki organiczne powstające podczas rozkładu polimerów zawierających heteroatomy mieszają się łatwo z węglowodorami. Ich obecność jest przeszkodą dla bezpośredniego zagospodarowania produktu rozkładu tworzyw sztucznych. Spalanie mieszanin węglowodorowych zawierających heteroatomy powoduje tworzenie toksycznych substancji, m.in. dioksyn, tlenków azotu, fosgeny, a także niesie ze sobą zagrożenie korozyjne i osadowe.

W pracy tej wykonane zostały badania niezbędne do opracowania technologii krakingu odpadowych poliolefin dotyczące wpływu innych tworzyw sztucznych (poliamidy, PVC, PET), a także naturalnego polimeru celulozy na przebieg procesu, wydajność i jakość otrzymywanego produktu ciekłego, frakcji węglowodorowej o szerokim zakresie temperatury wrzenia.

1. Część doświadczalna

1.1. Aparatura

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

- ogrzewanego elektrycznie pieca o mocy 5,5 kW;

- reaktora o kształcie walca i pojemności ok. 2 dm³, zakończonego połączeniem kołnierзовym;
- nasadki na reaktor umożliwiającej podawanie gazu do reaktora, zawierająca trzy kieszenie na termopary. W nasadce można umieścić wypełnienie (np. sprasowaną metalową siatkę, pierścienie Białeckiego). Nasadka łączona jest z reaktorem i chłodnicą połączeniami kołnierзовymi;
- chłodnicy z płaszczem zewnętrznym, umożliwiającym przepływ cieczy chłodzącej, zakończonej połączeniami kołnierзовymi. 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;

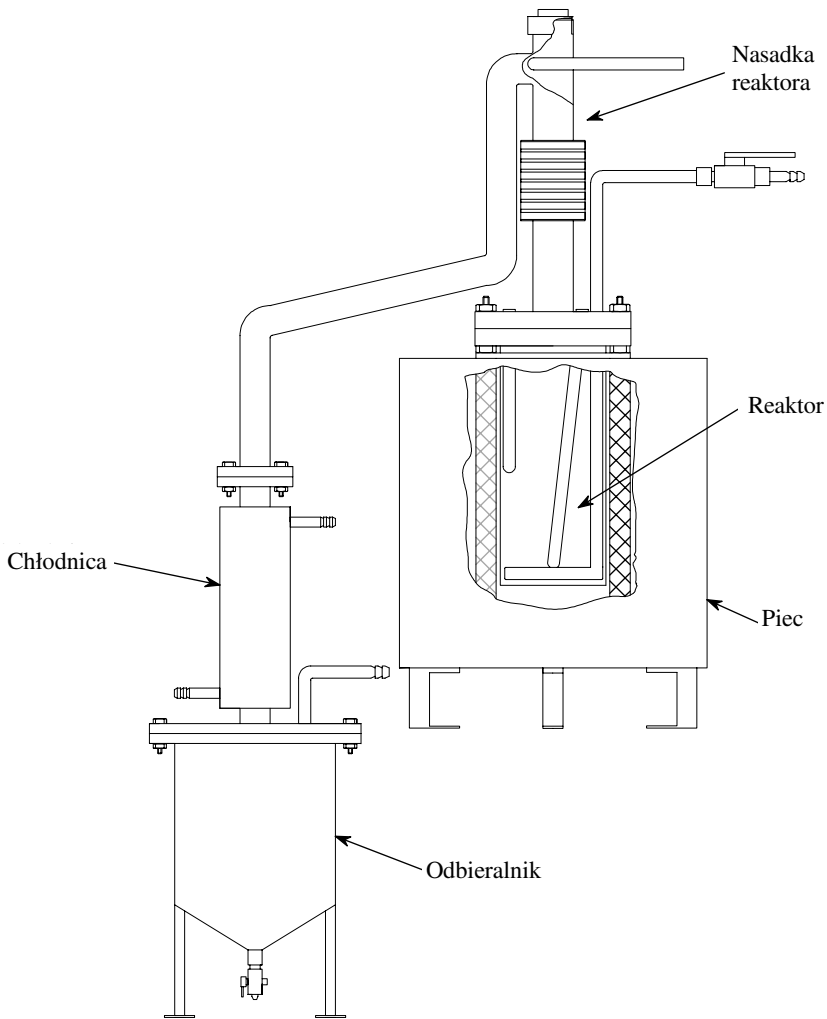
Rurka odgazowująca połączona była węzłem PVC z dolnym króćcem wymrażalnika szklanego zakończonego szlifem połączonym z kolbą o pojemności 500 cm³. Kolba umieszczona była w krystalizatorze o pojemności 900 cm³. W wymrażalniku i krystalizatorze znajdowała się łaźnia chłodząca lód-woda. Górny króciec wymrażalnika był połączony węzłem PVC z wyporowym licznikiem gazu. W przypadku krakingu tworzyw sztucznych zawierających PVC, pomiędzy odbieralnikiem a wymrażalnikiem umieszczano płuczkę wypełnioną 5% roztworem NaOH – dla absorpcji powstającego w procesie chlorowodoru.

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

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

1.2. Surowce i katalizator

Surowcem dla krakingu były regranulaty polietylenowe (PE), wstępnie pocięte folie PE, kopolimery etylenu z amidem (PE/PA) o stosunku wagowym odpowiednio 3:2, wstępnie pocięty poli(tereftalan etylenu) (PET) wykorzystywane w Pionie Handlu i Produkcji z Tworzyw Sztucznych OBR PR oraz materiały odpadowe zawierające poli(chlorek winylu) (PVC), PVC z firmy Anvil z Włocławka i drobno pocięty papier. Katalizatorem krakingu był katalizator stosowany w instalacji Fluidalnego Krakingu Katalitycznego II (FKK II) w PKN ORLEN S.A.



Rys. 1. Aparatura do krakingu tworzyw sztucznych

1.3. Sposób prowadzenia badań

W reaktorze umieszczano 600 g tworzyw sztucznych i 6 g katalizatora. Reaktor umieszczano w piecu i ogrzewano go do ok. 200°C. Po upłynięciu polimerów składano aparaturę i przepuszczano przez nią azot z prędkością ok. 10 dm³/h w celu odtlenienia. Nastawiano regulator ogrzewania pieca na 400°C i w tej temperaturze prowadzono proces. Ciekłe produkty krakingu gromadziły się w odbieralniku oraz w kolbie połączonej z wymrażalnikiem chłodzonym mieszaniną wody z lodem. Kolba umieszczona była w krystalizatorze wypełnio-

nym 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 oraz zaabsorbowanego HCl określano wagowo.

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,
- liczbę bromową wg PN/C-04520/02,
- skład frakcyjny metodą destylacji atmosferycznej wg PN-EN ISO 3405,
- zawartość chloru całkowitego oznaczano metodą wagową, w oparciu o normę PN-54/C-04070.

2. Wyniki badań

W periodycznym układzie do procesów krakingowych wykonano badania w celu ustalenia wpływu obecności materiałów zawierających chlor, tlen i azot w poliolefinowym surowcu na przebieg procesu, uzyski produktów i własności frakcji węglowodorowej o szerokim zakresie temperatury wrzenia. Surowcem do krakingu była mieszanina PE z PE/PA, PE z PVC, PE z PET oraz mieszanina wszystkich wymienionych tworzyw sztucznych z celulozą. Surowiec przed procesem był wstępnie wysuszony i odtleniony w atmosferze azotu.

2.1. Wpływ poliamidu

Wykonano badania krakingu mieszaniny polietylenu i kopolimeru etylenu z amidem zawierającego ok. 40% wag. poliamidu dla stosunku wagowego polietylen/kopolimer wynoszącego odpowiednio 95/5, 90/10, 85/15 i 80/20 – stężenie poliamidu w surowcu wynosiło odpowiednio 2% wag., 4% wag., 6% wag. i 8% wag. Badania krakingu prowadzono dla 600 g surowca, w obecności 6 g katalizatora, w temperaturze 400°C. Wybrane parametry procesu, uzyski i własności produktów zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wybrane parametry krakingu mieszaniny polietylenu i kopolimeru etylenu z amidem, uzyski oraz własności ciekłego produktu procesu

Parametr	0	2	4	6	8
Zawartość poliamidu w surowcu [% wag.]	0	2	4	6	8
Czas reakcji [min]	180	210	210	190	200
Uzysk produktów ciekłych [% wag.]	89,97	86,7	84,0	88,1	86,5
Pozostałość [% wag.]	0,83	1,2	1,7	1,2	1,3
Straty (w tym gazy) [% wag.]	9,20	12,1	14,3	10,7	12,2
Gęstość* w 20°C [kg/m]	767	771	774	774	777
Skład frakcyjny* [°C]					
0% obj.	44	44	42	44	45
5% obj.	82	87,5	87	86	83,5
10% obj.	101	110	116	110	109,5
20% obj.	132	143,5	150	148	148
30% obj.	168	178	183,5	180,5	185
40% obj.	200	206	213,5	217	208,5
50% obj.	225	233	237	238	240
60% obj.	248	258,5	259	262	262
70% obj.	270	282	285,5	288	289
80% obj.	290	310	309,5	313,5	316
90% obj.	315	344	348,5	352	352
95% obj.	334	368		372	370
Wydajność [% obj.]/KD** [°C]	96/334	95/368	94/364	95,5/372	95/370
Pozostałość [% obj.]	2	3	4	2	3
Straty [% obj.]	2	2	2	2,5	2
Liczba bromowa* [g Br/100 g]	13,18	12,74	12,70	14,34	14,58
Temperatura płynięcia* [°C]	<3	2	8	6	6
Temperatura mętnienia* [°C]	<0	5	11	9	10

* Analizy wykonano dla głównego produktu procesu.

** Koniec destylacji.

Wykonane badania nie wykazały znaczącego wpływu stężenia kopolimeru w surowcu na czas konieczny do całkowitego skrakowania surowca. Mieści się on w zakresie 190÷210 min i jest nieco dłuższy niż zaobserwowany przy krakingu PE.

Nie stwierdzono również wyraźnej korelacji między zawartością poliamidu we wsadzie, a uzyskami produktów procesu. Zaobserwowano zbliżoną wydajność głównego produktu procesu wynoszącą 84÷90% wag. i stałej pozostałości (koku) – po krakingu PE poniżej 1% wag., a w próbach z dodatkiem PA – 1÷2% wag.

Główny, ciekły produkt krakingu surowca zawierającego poliamid rozwarstwa się. Dolna warstwa jest ciemnobrunatna o nieprzyjemnym zapachu. Jest nierozpuszczalna w heksanie i wodzie. Rozpuszcza się dobrze w octanie butylu. Warstwa górna ma barwę ciemnobursztynową, nieco ciemniejszą od charakterystycznej dla produktu krakingu poliolefin. Dolnej warstwy przybywa wraz ze wzrostem zawartości kopolimeru w surowcu.

Analizy ciekłego produktu krakingu wskazują, że we wszystkich produktach pochodzących z surowca zawierającego poliamid otrzymano ok. 40% obj. frakcji benzynowej i ok. 50% obj. frakcji charakterystycznej dla oleju napędowego (dla PE uzyskano odpowiednio ok. 40% obj. i ok. 55% obj.). Gęstość w 20°C poszczególnych prób wykazuje tendencję rosnącą przy wzroście zawartości kopolimeru w surowcu – od 767 kg/m³ dla czystego polietylenu do 777 kg/m³ dla surowca zawierającego 8% wag. poliamidu. Liczba bromowa poszczególnych produktów jest zbliżona i mieści się w zakresie 12,70÷14,58 g Br/100 g. Temperatura mętnienia i płynięcia produktów pochodzących z surowca zawierającego poliamid jest zbliżona, mieści się w zakresie odpowiednio 5÷11°C oraz 2÷8°C i jest wyższa niż oznaczona dla destruktu czystego polietylenu.

Tabela 2. Wybrane parametry krakingu mieszaniny polietylenu i poli(chloru winylu), uzyski oraz własności ciekłych produktów procesu

Parametr					
Zawartość PVC w surowcu [% wag.]	0	5	10	15	20
Czas reakcji [min]	180	150	160	160	160
Uzysk produktów ciekłych [% wag.]	89,97	83,83	77,33	72,93	65,86
Zaabsorbowany HCl [% wag.]	–	0,58	4,51	5,25	8,97
Pozostałość [% wag.]	0,83	2,63	4,15	5,82	11,18
Straty (w tym gazy) [% wag.]	9,20	12,96	14,01	16,01	13,99
Gęstość* w 20°C [kg/m]	767	780	777	782	783
Skład frakcyjny* [°C]					
0% obj.	44	44	45	46	49
5% obj.	82	85	84	91	89
10% obj.	101	114	110,5	113	113
20% obj.	132	153,5	149,5	154	152
30% obj.	168	208,5	190	199	195
40% obj.	200	235	224	231,5	228
50% obj.	225	257,5	251	257	255,5
60% obj.	248	285	278	285,5	282,5
70% obj.	270	310,5	304,5	311,5	311
80% obj.	290	339	333	341	339
85% obj.	315	358	349,5	355	358
90% obj.		380	376	374	379
95% obj.	334		383		387
Wydajność [% obj.]/KD** [°C]	96/334	93,5/384	96,5/383	94/388	95/387
Pozostałość [% obj.]	2	4,5	2	4	3
Straty [% obj.]	2	2	1,5	2	2
Liczba bromowa* [g Br/100 g]	13,18	10,98	11,76	11,07	9,72
Zawartość chloru* [% wag.]	0,000	0,206	0,271	0,273	0,285
Temperatura płynięcia* [°C]	<3	23	20	20	22

*Analizy wykonano dla ciekłego produktu procesu.

** Koniec destylacji.

2.2. Wpływ poli(chlorku winylu)

Wykonano badania krakingu mieszaniny PE i PVC dla stosunku wagowego PE/PVC wynoszącego odpowiednio 95/5, 90/10, 85/15 i 80/20. Badania krakingu prowadzono dla 600 g surowca, w obecności 6 g katalizatora, w temperaturze 400°C. Wybrane parametry procesu, uzyski i własności produktów zestawiono w tabeli 2.

Czas krakowania mieszanin zawierających PVC był zbliżony, niezależnie od zawartości tego surowca – 150÷160 min i nieco krótszy niż przy krakingu czystego polietylenu (180 min.).

Stwierdzono znaczący wpływ zawartości PVC w surowcu na wydajność produktów procesu. Wraz ze wzrostem zawartości PVC spada wydajność głównego produktu procesu, a wzrasta stałej pozostałości (koku) oraz chlorowodoru zaabsorbowanego w roztworze NaOH. Zwiększenie zawartości poli(chlorku winylu) w surowcu o ok. 5% wag. powoduje spadek wydajności głównego produktu procesu o ok. 5÷7% wag., wzrost wydajności koku o ok. 2,5% wag. i wzrost ilości zabsorbowanego chlorowodoru o ok. 2% wag. Według opisów literaturowych badań termogravimetrycznych rozkładu PVC stwierdzono, że wydajność: chlorowodoru wynosi ok. 60% wag., ciekłego produktu węglowodorowego – ok. 20% wag. i stałego produktu (koku) – ok. 20% wag. [16].

Produkt krakingu mieszaniny PE i PVC ma ciemnozieloną barwę i ostry, gryzący zapach, różniący się od zapachu produktu krakingu poliolefin.

Analizy głównego produktu krakingu wskazują, że wszystkie produkty uzyskane z mieszaniny PE z PVC zawierają ok. 30% obj. frakcji benzynowej i ok. 55% obj. frakcji charakterystycznej dla oleju napędowego (produkt uzyskany z PE zawiera odpowiednio ok. 40% obj. i ok. 55% obj.). Gęstość w 20°C produktów krakingu mieszaniny PE z PVC jest zbliżona, mieści się w zakresie 777÷783 kg/m³ i wyższa niż gęstość produktu krakingu PE, wynosząca 767 kg/m³. Liczba bromowa produktów krakingu mieszaniny PE z PVC jest zbliżona, mieści się w zakresie 9,72÷11,76 g Br/100 g i jest nieco niższa od wartości uzyskanej dla produktu krakingu PE. Temperatura płynięcia produktów pochodzących z surowca zawierającego PVC jest zbliżona – zakresie 20÷23°C i jest ponad 20°C wyższa niż oznaczona dla destruktu PE. Wymienione różnice w wynikach analiz mogą być rezultatem mniejszej zawartości frakcji benzynowej w produkcie krakingu surowca zawierającego PVC i zwiększonej wydajności produktów gazowych (chlorowódor) niż po krakingu PE. Zgodnie z oczekiwaniami wzrost zawartości PVC w surowcu powodował wzrost zawartości chloru w produkcie z 0,206% wag. dla 5% wag. PVC we wsadzie do 0,285% wag. dla 20% wag. PVC we wsadzie.

2.3. Wpływ poli(tereftalanu etylenu)

Wykonano badania krakingu mieszaniny PE i PET dla stosunku wagowego PE/PET, wynoszącego odpowiednio 95/5, 90/10, 85/15 i 80/20. Badania krakingu prowadzono dla 600 g surowca, w obecności 6 g katalizatora, w temperaturze 400°C. Wybrane parametry procesu, uzyski i własności produktów zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wybrane parametry krakingu mieszaniny polietylenu i poli(tereftalanu etylenu) i uzyski produktów procesu

Parametr					
Zawartość PET w surowcu [% wag.]	0	5	10	15	20
Czas reakcji [min]	180	180	170	190	180
Uzysk produktów ciekłych [% wag.]	89,97	83,23	77,52	70,81	62,76
Pozostałość [% wag.]	0,83	2,27	5,42	8,08	10,68
Straty (w tym gazy) [% wag.]	9,20	14,50	17,06	21,11	26,56

Czas krakowania PE i mieszanin zawierających PET był zbliżony i mieścił się w zakresie 170÷190 min.

Stwierdzono wpływ zawartości PET w surowcu na wydajność produktów. Wraz ze wzrostem zawartości PET spada wydajność głównego produktu procesu, a wzrasta stała pozostałości (koku). Zwiększenie zawartości PET w surowcu o ok. 5% wag. powoduje spadek wydajności głównego produktu procesu o ok. 6÷8% wag. i wzrost wydajności koku o ok. 1,5÷2,5% wag. Uzyskane wyniki potwierdzają badania termogravimetryczne rozkładu PET opisane w literaturze, gdzie stwierdzano po rozkładzie tego polimeru ok. 20% wag. wydajność stałego produktu (koku) [16, 17]. Należy zwrócić uwagę na zwiększenie procentowego udziału strat wraz ze wzrostem zawartości PET w surowcu o ok. 3÷5% wag. na 5% wag. PET. Może to wynikać ze zwiększonej wydajności produktów gazowych, powstających w trakcie procesu.

2.4. Badania krakingu mieszaniny tworzyw sztucznych i innych materiałów

Wykonano badania krakingu mieszaniny różnych tworzyw sztucznych i celulozy (papieru). Badania prowadzono dla 600 g surowca, w obecności 6 g katalizatora i przy nastawie regulatora temperatury 400°C. Wybrane parametry procesu, skład surowca, uzyski produktów i wybrane własności produktów zestawiono w tabeli 4. Z wykonanych badań wynika, że czas reakcji oraz zawartość frakcji benzynowej (ok. 40% obj.) i charakterystycznej dla oleju napędowego (ok. 50÷55% wag.) był zbliżony dla głównego produktu uzyskanego z każdego surowca. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości polietylenu we wsadzie

rośnie wydajność głównego produktu procesu, a spada wydajność stałych produktów reakcji i wydzielanych gazów. Obecność w surowcu krakingowym innych tworzyw sztucznych powoduje znaczące podniesienie temperatury płynięcia i mętnienia głównego produktu procesu. Obecność celulozy wpływa na zwiększenie wydajności produktów gazowych i stałych kosztem głównego produktu procesu.

Tabela 4. Wybrane parametry prowadzenia krakingu mieszaniny tworzyw sztucznych, uzyski oraz własności ciekłych produktów reakcji

Parametr	PE	Próba I	Próba II
Zawartość PE we wsadzie [% wag.]	100	93,5	84
Zawartość PVC we wsadzie [% wag.]	–	2	1,75
Zawartość PET we wsadzie [% wag.]	–	2	1,75
Zawartość poliamidu we wsadzie [% wag.]	–	2,5	2,5
Zawartość celulozy we wsadzie [% wag.]	–	–	10
Czas reakcji [min]	180	170	180
Uzysk produktów ciekłych [% wag.]	89,97	84,03	74,91
Pozostałość [% wag.]	0,83	3,17	7,33
Straty (w tym gazy) [% wag.]	9,20	12,80	17,76
Gęstość* w 20°C [kg/m]	767	779	777
Skład frakcyjny* [°C]			
0% obj.	44	50	
5% obj.	82	87	47
10% obj.	101	110	79
20% obj.	132	148	99
30% obj.	168	187	131
40% obj.	200	220	168
50% obj.	225	252	195
60% obj.	248	278	225
70% obj.	270	300	256
80% obj.	290	324	288
90% obj.	315	367	323
95% obj.	334		368
Wydajność [% obj.]/KD** [°C]	96/334	93/370	371
Pozostałość [% obj.]	2	5	96/371
Straty [% obj.]	2	2	2,5
			1,5
Zawartość chloru* [% wag.]	0,000	0,027	0,013
Temperatura mętnienia* [°C]	<0	22	32
Temperatura płynięcia* [°C]	<3	21	19

* Analizy wykonano dla ciekłego produktu procesu.

** Koniec destylacji.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań krakingu mieszaniny poliolefin z innymi tworzywami sztucznymi zauważono, że:

- obecność poliamidu w surowcu krakingowym, w stosunku do produktu pochodzącego z krakingu poliolefin, nieznacznie wydłuża czas reakcji, powoduje tworzenie dwóch niemieszających się faz ciekłych, nieznaczny wzrost stałego produktu reakcji (koks) i podwyższenie o kilka stopni temperatury mętnienia i płynięcia głównego produktu procesu;
- obecność poli(chlorku winylu) w surowcu krakingowym, w stosunku do produktu pochodzącego z krakingu poliolefin, obniża wydajność ciekłego produktu reakcji, nieznacznie przyspiesza przebieg procesu, zwiększa wydajność koks, zmniejsza zawartość frakcji benzynowej w ciekłym produkcie;
- obecność poli(tereftalanu etylenu) w surowcu krakingowym, w stosunku do produktu pochodzącego z krakingu poliolefin, obniża wydajność głównego produktu procesu, podwyższa wydajność koks i produktów gazowych;
- obecność w surowcu krakingowym tworzyw sztucznych zawierających chlor, azot lub tlen powoduje, że związki organiczne tych pierwiastków będą w głównym produkcie procesu;
- wydajność ciekłego produktu procesu rośnie ze zwiększeniem zawartości poliolefin w surowcu.

Przy opracowywaniu technologii krakingu tworzyw sztucznych należy pamiętać, że najkorzystniejszym surowcem są poliolefiny, a obecność nawet niewielkich ilości zanieczyszczeń może powodować pogorszenie własności oczekiwane produktu procesu i jego trudniejsze zagospodarowanie.

Bibliografia

1. Shabtai J., Xiao X., Zmierczak W.: Depolymerization–liquefaction of plastics and rubbers. 1. Polyethylene, polypropylene, and polybutadiene. *Energy & Fuels* 1997, vol. 11, s. 76–87.
2. Aguado J., Sotelo J.L., Serrano D.P., Calles J. A., Escola J. M.: Catalytic conversion of polyolefins into liquid fuels over MCM41: comparison with ZSM-5 and amorphous $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Energy & Fuels* 1997, vol. 11, s. 1225–1231.
3. Ng S. H.: Conversion of polyethylene blended with VGO to transportation fuels by catalytic cracking. *Energy & Fuels* 1995, vol. 9, s. 216–224.
4. De la Puente G., Klocker C., Sedran U.: Conversion of waste plastics into fuels. Recycling polyethylene in FCC. *Appl. Catal. B: Environ.* 2002, vol. 36, s. 279–285.
5. Arandes J.M., Erena J., Azkoiti M.J., López-Valerio D., Bilbao J.: Valorization by thermal cracking over silica of polyolefins dissolved in LCO. *Fuel Proc. Techn.* 2003, vol. 85, s. 125–140.

6. Arandes J.M., Erena J., López-Valerio D., Bilbao J., De la Puente G.: Valorization of polyolefins dissolved in light cycle oil over HY zeolites under fluid catalytic cracking unit conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, vol. 42, s. 3952–3961.
7. Czegeny Z., Blazsó M.: Thermal decomposition of polyamides in the presence of poly(vinyl chloride). *J. Anal. Appl. Pyr.* 2001, vol. 58-59, s. 95–104.
8. Ohtani H., Nagaya T., Sugimura Y., Tsuge S.: Particle size limitations due to heat transfer in determining pyrolysis kinetics of biomass. *J. Anal. Appl. Pyr.* 1982, vol. 4, s. 117–127.
9. Leichtnam J.N., Schwartz D., Gadiou R.: The behaviour of fuel-nitrogen during fast pyrolysis of polyamide at high temperature. *J. Anal. Appl. Pyr.* 2000, vol. 55, s. 255–268.
10. Chatterjee N., Basu S., Palit S.K., Maiti M.M.: A reexamination of the degradation of poly(vinylchloride) by thermal analysis. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 1994, vol. 32, s. 1225–1236.
11. Bockhorn H., Hornung A., Hornung U., Jakobstroer P., Kraus M.: Dehydrochlorination of plastic mixtures. *J. Anal. Appl. Pyr.* 1999, vol. 49, s. 97–106.
12. Bockhorn H., Hornung A., Hornung U.: Stepwise pyrolysis for raw material recovery from plastic waste. *J. Anal. Appl. Pyr.* 1998, vol. 46, 1–13.
13. Marcilla A., Gómez A., Berenguer D., Agulló J., Menargues S.: MS study of the gases evolved in the pyrolysis of ethylene-vinyl acetate copolymers comparison between thermal and catalytic processes. *J. Anal. Appl. Pyr.* 2005, vol. 74, 393–400.
14. Garcia A.N., Font R.: Thermogravimetric kinetic model of pyrolysis and combustion of an ethylene-vinyl acetate copolymer refuse. *Fuel* 2004, vol. 83, s. 1165–1173.
15. Sivalingam G., Karthik R., Madras G.: Effect of metal oxides on thermal degradation of poly(vinyl acetate) and poly(vinyl chloride) and their blends. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, vol. 42, s. 3647–3653.
16. Kulesza K., German K.: Chlorinated pyrolysis products of co-pyrolysis of poly(vinyl chloride) and poly(ethylene terephthalate). *J. Anal. Appl. Pyr.* 2003, vol. 67, s. 123–134.
17. Barriocanal C., Diez M.A., Alvarez R., PET recycling for the modification of precursors in carbon materials manufacture. *J. Anal. Appl. Pyr.* 2005, vol. 73, s. 45–51.
18. Brebu M., Bhaskar T., Murai K., Muto A., Sakata Y., Uddin M.A.: The effect of PVC and/or PET on thermal degradation of polymer mixtures containing brominated ABS. *Fuel* 2004, vol. 83, s. 2021–2028.

Recenzent:

Wincenty A. SKUPIŃSKI

Influence of heteroatom containing plastics on yield and properties of polyolefin cracking products

Key words

Cracking, polyethylene, polypropylene, poly(vinyl chloride), polyamide, poly(ethylene terephthalate), waste plastics, catalyst.

Summary

The influence of the waste polyolefin contamination on the catalytic cracking process, yield and physicochemical properties of the products was analyzed. The incidence of the common plastics containing nitrogen, chlorine and oxygen or cellulose in the reaction environment was examined and found disadvantageous. It causes coke yield increasing and liquid product yield decreasing. The low-temperature properties of the liquid hydrocarbon fraction are worse and it contains heteroatom organic compounds.

