

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

Ośrodek Przemysłu Rafineryjnego SA, Płock

BADANIA NAD HYDRORAFINACJĄ FRAKCJI WĘGLOWODOROWEJ Z DESTRUKCYJNEJ PRZERÓBKĄ ODPADOWYCH TWORZYW SZTUCZNYCH

Słowa kluczowe

Kraking, odpadowe tworzywa sztuczne, hydroodchlorowanie, hydrorafinacja, katalizator, reaktor przepływowy ze stałym złożem.

Streszczenie

W wyniku krakingu mieszaniny tworzyw sztucznych otrzymano frakcję węglowodorową o szerokim zakresie temperatury wrzenia, zawierającą związki heteroorganiczne. Z otrzymanego produktu wydzielono frakcję o zakresie temperatury wrzenia do 330°C. Frakcję tę poddano hydrorafinacji na katalizatorze stosowanym w rafineryjnych instalacjach hydroodsiarczania (NiMo/Al₂O₃). Stwierdzono całkowite hydroodchlorowanie frakcji pod ciśnieniem 3 MPa, przy przepływie surowca LHSV = 1 h⁻¹, stosunku wodór/surowiec 300 Ndm³/dm³, w temperaturze 260°C i wyższej. W trakcie procesu przebiegało także nasycanie węglowodorów olefinowych. Konwersja rosła wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu. Ustalono, że chlorek amonu, tworzący się podczas chłodzenia produktu hydrorafinacji, osadza się na ściankach rurociągów i aparatów.

Wprowadzenie

Surowce kopalne pozwoliły na dynamiczny rozwój przemysłu chemicznego. Najważniejszymi kopalinami dla tej gałęzi gospodarki są ropa naftowa i gaz ziemny, z których pochodzi ponad 90% surowców [1]. Ich znacząca część jest stosowana do produkcji tworzyw sztucznych.

Powszechne wykorzystanie syntetycznych tworzyw sztucznych wiąże się z: stosunkowo niską ceną surowców, licznymi zastosowaniami oraz właściwościami termoplastycznymi, pozwalającymi na łatwe przetwarzanie i masową produkcję.

Ponad 50% rocznej produkcji tworzyw sztucznych jest przeznaczona do produkcji opakowań, które są wykorzystywane jednorazowo i przez krótki czas, po czym stają się odpadem. Około 90% takich odpadów trafia na składowiska śmieci. Szacuje się, że 25% odpadów z tworzyw sztucznych jest ponownie wykorzystywana, z czego w Europie ponad 65% z nich jest spalana. Pozostałe 75% jest składowane [2]. W Polsce udział procentowy składowanych odpadów z tworzyw sztucznych jest jeszcze wyższy. Tworzywa sztuczne zajmują na wysypiskach śmieci 20–30% ich całkowitej objętości. Duża odporność tworzyw sztucznych na rozkład sprawia, że obszar zajęty pod składowiska będzie się zwiększał.

Jedną z metod zagospodarowania odpadowych tworzyw sztucznych jest odzyskiwanie energii z polimerycznych odpadów poprzez ich rozkład do związków o niskiej masie cząsteczkowej na drodze krakingu katalitycznego lub pirolizy. W procesie prowadzonym termicznie lub katalitycznie na skutek rozpadu wielkocząsteczkowych polimerów powstają związki o mniejszej masie cząsteczkowej. Z procesu odbierane są produkty gazowe, ciekłe i produkt uboczny – koks [3–10]. Korzystne jest zwłaszcza destrukcyjne przetwarzanie tworzyw sztucznych wyprodukowanych na bazie surowców olefinowych, niezawierających heteroatomów. W ten sposób można produkować frakcje węglowodorowe o podobnych właściwościach, jak frakcje uzyskiwane z przerobu ropy naftowej. Dodatkowo są one pozbawione zanieczyszczeń związkami występującymi w ropie, których spalanie niekorzystnie wpływa na środowisko naturalne i zdrowie ludzkie (np. związki siarki, azotu). Niestety uzyskanie komunalnych odpadów poliolefinowych pozbawionych całkowicie zanieczyszczeń jest praktycznie niemożliwe. Nawet sortowane odpady będą je zawierały (w najkorzystniejszym przypadku: barwniki, papier, zanieczyszczenia mechaniczne). Nie da się także całkowicie wykluczyć z surowca do krakingu powszechnie stosowanych tworzyw sztucznych, takich jak poliamidy, poli(tereftalan etyleny) – PET, czy poli(chlorek winylu) – PVC. Usunięcie tego typu materiałów jest możliwe przy bardzo precyzyjnym sortowaniu odpadów, co w praktyce jest bardzo trudne do realizacji. Dodatkową trudność stwarza produkcja materiałów kompozytowych zawierających różne tworzywa sztuczne, m.in. folie wielowarstwowe. Z rozkładu poliamidów mogą pochodzić organiczne związki azotowe i ketony [11–13],

z PET – aromatyczne związki tlenowe [14–16] z PCW – związki chloroorganiczne i chlorowodór [11, 17].

Obecność związków heteroorganicznych jest przeszkodą dla bezpośredniego zagospodarowania produktu rozkładu tworzyw sztucznych, np. jako paliw silnikowych. Podczas spalania takiego produktu powstają toksyczne substancje, m.in. dioksyny, tlenki azotu, fosgen. Ponadto silniki narażone są na korozję i tworzenie osadów na zaworach i w komorach spalania [11, 18]. Produkt krakingu tworzyw sztucznych ze względu na stosunkowo dużą zawartość węglowodorów nienasyconych charakteryzuje się niską stabilnością termiczną i oksydacyjną. Jest to przyczyną tworzenia się osadów podczas składowania. Inne zastosowanie produktu krakingu tworzyw sztucznych (np. jako rozpuszczalnika) jest także niewskazane, ponieważ zawiera on substancje o bardzo nieprzyjemnej woni, a wśród nich trujące lub/i rakotwórcze.

Z wymienionych powodów konieczne jest opracowanie sposobu usuwania z produktu krakingu tworzyw sztucznych związków, zawierających heteroatomy oraz powodujących powstawanie żywic i osadów. Jedną z metod może być hydrowyodróżnienie.

Celem pracy były rozpoznawcze badania nad możliwością hydrowyodróżnienia, a zwłaszcza hydrowyodróżnienia produktu krakingu mieszaniny powszechnie stosowanych tworzyw sztucznych na komercyjnych katalizatorach.

1. Część doświadczalna

Surowce i katalizatory

Surowcem do uwodornienia była frakcja do 330°C, wydestylowana z produktu krakingu mieszaniny tworzyw sztucznych.

Surowcem krakingu były regranulaty polietylenowe (PE), wstępnie pocięte folie PE, kopolimery etylenu z amidem (PE/PA) o stosunku wagowym odpowiednio 3:2, wstępnie pocięty PET wykorzystywane w Pionie Handlu i Produkcji z Tworzyw Sztucznych OBR PR SA oraz materiały odpadowe zawierające PVC.

Do czynności pomocniczych przy badaniu procesu uwodornienia wykorzystywano wodorotlenek sodu (NaOH) z POCh Gliwice, dimetylodisarczek (DMDS) – Fluka i frakcję A-32 z instalacji DRW III w PKN ORLEN S.A.

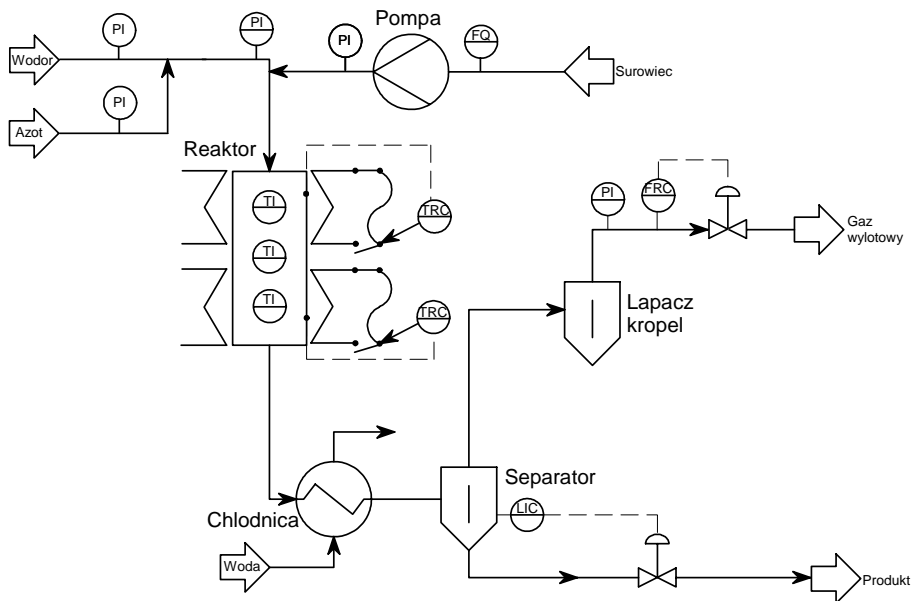
Badania nad uwodornieniem produktu krakingu tworzyw sztucznych prowadzono na komercyjnym katalizatorze typu NiMo.

Katalizatorem krakingu był katalizator regenerowany stosowany w instalacji Fluidalnego Krakingu Katalitycznego II (FKK II) w PKN ORLEN S.A.

Aparatura

Kraking tworzyw sztucznych prowadzono w sposób periodyczny, w układzie opisanym w [18].

Uwodornienie frakcji wydzielonej z produktu krakingu tworzyw sztucznych prowadzono w sposób ciągły. Schemat ideowy układu reaktorowego umieszczono na rys. 1. Składa się on z pompy dozującej (podającej surowiec do procesu), reaktora (gdzie zachodzą reakcje uwodornienia), chłodnicy i separatora (gdzie następuje oddzielenie gazu od cieczy). Wodór pobierano z butli, a ciśnienie w układzie regulowano przy pomocy reduktora gazu. Przepływ gazu wodorowego i ciśnienie gazu w układzie utrzymywano przy pomocy przepływomierza masowego, sprzężonego z zaworem regulacyjnym.



Rys. 1. Schemat ideowy aparatury do procesów wodorowych

Temperaturę procesu kontrolowano przy pomocy czujników temperatury umieszczonych w dole, środku i górze warstwy katalizatora. Ogrzewanie reaktora sterowane było poprzez dwa regulatory kontrolujące temperaturę odpowiednio dolnej i górnej części reaktora.

W reaktorze umieszczono kolejno 50 cm³ wypełnienia inertnego, 100 cm³ katalizatora i 50 cm³ wypełnienia inertnego. Przebieg procesu kontrolowano przy pomocy sterownika firmy IMPACT (Warszawa).

Sposób prowadzenia badań

Kraking tworzyw sztucznych wykonywano w następujący sposób. W reaktorze umieszczano 600 g tworzyw sztucznych (450 g PE, 48 g PE/PA, 90 g odpadów zawierających PCW, 12 g PET) i 6 g katalizatora. Zawartość reaktora upłynniano w ok. 200°C i odtleniano przepuszczając azot z prędkością ok.

10 dm³/h. Proces prowadzono w temp. 400°C. Przerywano go po przegrzaniu wnętrza reaktora powyżej 100°C ponad nastawę regulatora i spadku temperatury na szczycie nasadki do ok. 50°C. Proces krakingu powtarzano aż do otrzymania ok. 10 dm³ produktu (ok. 8400 g). Ciekłe produkty procesu otrzymane z każdej szarży surowca zlewano do jednego naczynia w celu ich uśrednienia. Z uzyskanego produktu krakingu wydzielono destylacyjnie frakcję do 330°C.

Przed rozpoczęciem badań nad hydrorafinacją frakcji wydzielonej z produktu krakingu tworzyw sztucznych, katalizator umieszczony w reaktorze wysuszono w przepływie wodoru, przy kontrolowanym naroście temperatury ok. 45°C/h od temperatury otoczenia do 200°C. W tej temperaturze utrzymywano przepływ wodoru przez 2 h. Potem rozpoczęto nasiarczanie katalizatora, w celu jego aktywacji, mieszaniną o składzie 97% obj. frakcji A-32 i 3% obj. DMDS. Nasiarczanie prowadzono przy stopniowym podnoszeniu temperatury do 320°C (naprzemiennie etapy nasiarczania ze wzrostem temperatury i w stałej temperaturze).

Uwodornienie frakcji wydzielonej z produktu krakingu tworzyw sztucznych prowadzono pod ciśnieniem 3 MPa, przy prędkości objętościowej przepływu surowca 1 h⁻¹, stosunku wodór/surowiec 300 Ndm³/dm³ oraz przy średniej temperaturze złoża katalizatora wynoszącej: 200°C, 230°C, 260°C, 290°C, 310°C, 330°C i 350°C. Przy wymienionych wartościach temperatury pobierano próbki hydrorafinatów.

Hydrorafinaty po procesie przemywano 5-procentowym roztworem NaOH w wodzie, w celu oddzielenia HCl, H₂S i innych rozpuszczalnych w wodzie związków nieorganicznych, a następnie wodą do uzyskania przez warstwę wodną odczynu obojętnego. Węglowodory po oddzieleniu warstwy wodnej suszono nad sitami molekularnymi 4A.

Analizy surowca i produktu

Dla produktu krakingu tworzyw sztucznych i wydzielonej z niego frakcji określono następujące właściwości: gęstość (PN ISO 3675), temperaturę płynięcia (PN-ISO 3016), temperaturę mętnienia (PN-ISO 3015), lepkość kinematyczną (PN-EN ISO 3104), liczbę bromową (PN/C-04520/02), skład frakcyjny metodą destylacji atmosferycznej (PN-EN ISO 3405), zawartość chloru całkowitego metodą wagową (PN-54/C-04070), zawartość siarki (PN EN ISO 14596) oraz zawartość węgla, wodoru i azotu (ASTM D 5291/1996 met. C).

Dla produktów uwodornienia oznaczono liczbę bromową (PN/C-04520/02) i zawartość chloru całkowitego metodą wagową (PN-54/C-04070).

2. Wyniki badań

Surowiec

Surowiec do procesu hydrorafinacji uzyskano, wydzielając destylacyjnie frakcję do 330°C z produktu krakingu mieszaniny tworzyw sztucznych.

Krakovany surowiec składał się z:

- 75% wag. PE,
- 15% wag. odpadów zawierających PCW,
- 8% wag. mieszaniny PE i PA,
- 2% wag. PET.

Dobór składników surowca miał na celu zapewnienie obecności powszechnie stosowanych tworzyw sztucznych. Kraking prowadzono w 400°C z dodatkiem ok. 1% wag. regenerowanego katalizatora z instalacji Fluidalnego Krakingu Katalitycznego.

Tabela 1. Charakterystyka produktu krakingu tworzyw sztucznych i wydzielonej z niego frakcji

Właściwość	Jednostka	PKTS	Destylat
Skład frakcyjny [% obj.]			
0	°C	58,5	64
5	°C	105	97
10	°C	119	110
15	°C	130	120,5
20	°C	137,5	129
30	°C	161	140
40	°C	199	155
50	°C	242	177
60	°C	284	205
70	°C	322,5	231
80	°C	357,5*	262
85	°C	369	-
90	°C	374	287
95	°C	-	303
KD	°C	374	313
Wydajność	% obj.	93,5	98
Pozostałość	% obj.	5	1
Straty	% obj.	1,5	1
Gęstość w 20°C	kg/m ³	796	783
Lepkość kinemat. w 40°C	mm ² /s	2,68	0,988
Zaw. chloru	% wag.	0,1126	0,1234
Zaw. siarki	ppm wag.	-	23
Zaw. azotu	% wag.	-	0,32
C/H	-	-	7/13
Liczba bromowa	g Br/100 g	5,58	19,71
Temp. płynięcia	°C	16	<-4
Temp. mętnienia	°C	-	<-4

* Początek rozkładu. PKTS – produkt krakingu tworzyw sztucznych.

Wydajność głównego (ciekłego) produktu procesu wyniosła średnio 65,2% wag., produktu odpadowego (koks + nieskrakowane tworzywa) – 17,37% wag., gazów wraz ze stratami – 17,44% wag. Wyniki te są zgodne z uzyskanymi wcześniej po krakowaniu mieszanin polietylenu z polimerami zawierającymi heteroatomy [18]. Wydajność głównego produktu jest niższa, a koksu – wyższa od uzyskiwanej po krakingu polietylenu lub polipropylenu, wynoszącej odpowiednio powyżej 80% wag. i poniżej 2% wag. [19]. Wybrane właściwości produktu krakingu scharakteryzowano w tab. 1. Jest to mieszanina związków organicznych o szerokim zakresie temperatury wrzenia. W temperaturze pokojowej jest półpłynną cieczą o ciemnej barwie i nieprzyjemnym zapachu. Charakteryzuje się temperaturą płynięcia, wynoszącą 16°C i gęstością w 20°C – 796 kg/m³ charakterystyczną dla niskoaromatycznych produktów krakingu tworzyw sztucznych. Zawiera 0,1126% wag. chloru i stosunkowo niewiele olefinowych wiązań podwójnych – liczba bromowa wyniosła ok. 5,5 g Br/100 g. Skład frakcyjny określony metodą destylacji atmosferycznej wskazuje, że otrzymany produkt zawiera ok. 40% obj. frakcji benzynowej i ok. 40% obj. frakcji charakterystycznej dla oleju napędowego.

Ze względu na stosunkowo wysoką temperaturę płynięcia (16°C) z produktu wydzielono destylacyjnie frakcję o temperaturze wrzenia do 330°C z wydajnością ok. 71% wag. Pozostałości było ok. 28% wag. Wybrane właściwości wydzielonej frakcji przedstawiono w tab. 1. Stwierdzono, że frakcja ta zawiera ok. 60% obj. frakcji benzynowej i 40% obj. frakcji charakterystycznej dla oleju napędowego. Charakteryzuje się niższą gęstością i temperaturą płynięcia, a wyższą liczbą bromową od macierzystego produktu. W stosunku do produktu krakingu zawiera więcej chloru (0,1234% wag.). Ustalono także zawartość siarki (23 ppm wag.) i azotu (0,32% wag.).

Dobór katalizatora

Katalizatory pracujące w przemysłowych instalacjach hydrorafinacji, zwłaszcza w rafineriach ropy naftowej, przystosowane są do pracy z surowcami zawierającymi stosunkowo duże ilości siarki i azotu. Zawartość chloru w tych surowcach jest limitowana i nie powinna być wyższa niż kilka ppm wag. Strumienie technologiczne w rafineriach pozbawione są chloru, oddzielanego w instalacjach DRW [20]. W wyniku uwodornienia związków chloroorganicznych powstaje chlorowódór, który stanowi zagrożenie korozyjne, a w połączeniu ze związkami o charakterze zasadowym, np. z amoniakiem, powstającym w czasie uwodornienia związków azotowych, tworzy osady w aparatach [21]. W literaturze nie znaleziono doniesień na temat hydrorafinacji frakcji, pochodzących z procesu destrukcyjnego przetwarzania tworzyw sztucznych charakteryzujących się stosunkowo dużą zawartością węglowodorów nienasyconych i mogących zawierać chlor (rzędu 0,01÷1% wag.), w obecności związków azotowych i siarkowych.

- W literaturze najczęściej opisywane są badania nad hydroodchlorowaniem:
- chlorowych pochodnych węglowodorów aromatycznych, będących prekursorami dioksyn [22–24];
 - freonów [25–27];
 - lekkich chlorowcopochodnych o ograniczonej rozpuszczalności w wodzie, w jej środowisku [28–29].

Na podstawie opisanych badań można zauważyć, że katalizatory palladowe i platynowe dają lepsze efekty w usuwaniu chloru połączonego z pierścieniem aromatycznym od katalizatorów niklowych. Zauważono także wpływ nośnika katalizatora przy hydroodchlorowaniu tego typu związków – węglowy jest lepszy od tlenku glinu [23]. Tłumaczy się to łatwiejszym tworzeniem kompleksów metali i nośnika z pierścieniem aromatycznym. Katalizatory niklowe dają lepsze efekty w odchlorowaniu alkiłowo i winylowo związanego chloru od katalizatorów palladowych i platynowych, a nośnik oparty na tlenku glinu – od nośnika węglowego [23].

Według mechanizmu rozkładu poli(chloru winylu) pierwszym etapem reakcji jest dehydrochlorowanie, zachodzące w temp. 250÷350°C [30–32]. 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 równoległe olefinami, tworząc związki chloroorganiczne. Takie reakcje będą przebiegały w obecności produktów krakingu poliolefin. Wskazuje to, że związki chloroorganiczne powstające w procesie będą w większości zawierały chlor połączony z atomami węgla łańcuchów alifatycznych. Według danych literaturowych [23] katalizatory niklowe osadzone na tlenku glinu są aktywne w odchlorowaniu tego typu związków. Jak wynika z analizy składu surowca, zawiera on związki siarki, które są silną „trucizną” dla metalicznych katalizatorów niklowych [33]. Dlatego korzystniejsze jest zastosowanie katalizatora typu NiMo pracującego w postaci siarczkowej i odpornego na tego typu zanieczyszczenia. Dodatkowym atutem takiego katalizatora jest powszechne zastosowanie w przemysłowych instalacjach hydrorafinacji frakcji naftowych [33] i stosunkowo niska cena. Ponadto katalizatory tego typu dają dobre wyniki w nasycaniu węglowodorów olefinowych [33]. Według opisów literaturowych katalizator NiMo pozwala na hydroodchlorowanie ilościowe [23–24] lub o wysokiej wydajności [34].

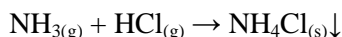
Produkt

Wykonano badania nad hydrorafinacją frakcji o zakresie wrzenia do 330°C, wydzieloną z produktu krakingu tworzyw sztucznych. Uwodornienie prowadzono na złożu katalizatora NiMo/Al₂O₃. Katalizator przed procesem nasiarczono w celu jego aktywacji.

Ze względu na zablokowanie reaktora nie odebrano próby w temp. 350°C. Stwierdzono, że ruszt umieszczony u wylotu z reaktora jest zablokowany białym

ciałem stałym. Wykonane badania wykazały, że jest to chlorek amonu. Próbką ciała stałego dobrze rozpuszczała się w wodzie, a pH takiego roztworu zbadane papierkiem uniwersalnym wyniosło 5. Dodanie roztworu wodnego wodorotlenku sodu do rozpuszczonego ciała stałego powodowało wydzielanie amoniaku. Dodanie zaś roztworu azotanu srebra do roztworu próbki zakwaszonego kwasem azotowym powodowało wytrącenie białego, serowatego osadu chlorku srebra.

Chlorek amonu powstaje w wyniku reakcji chlorowodoru i amoniaku, tworzących się podczas hydrrafinacji według poniższego równania:



Chlorek amonu sublimuje pod wpływem ogrzewania, a jego pary rozkładają się na chlorowódor i amoniak. W 350°C rozkład jest całkowity. Oziębianie powoduje ponowne łączenie się obu cząstek z utworzeniem chlorku amonu. Synteza chlorku amonu jest zależna od ciśnień cząstkowych amoniaku i chlorowodoru – im wyższe, tym wyższa temperatura tworzenia soli. Obie reakcje (rozkładu i syntezy) są katalizowane przez cząsteczki pary wodnej [35]. Chlorek amonu tworzył się na ściankach reaktora wraz z ochłodzeniem oparów poreakcyjnych i w następstwie zatkał trasę wylotową z reaktora.

Problem wytrącania chlorku amonu na ściankach aparatów pojawia się także w przemysłowych instalacjach hydrrafinacji i hydrokrakingu. Usunięcie osadzonego chlorku amonu realizuje się poprzez jego termiczny rozkład lub wymycie wodą [21]. Podniesienie temperatury powoduje przesunięcie wytrącania „salmiaku” do miejsca, gdzie strumień produktu jest chłodzony, dlatego wskazane jest dodawanie wody do rozpuszczenia soli. Wodę należy podawać tam, gdzie rozpoczyna się wytrącanie soli, przy temperaturze, która zapewni pod ciśnieniem pracy, że przynajmniej 20% dodawanej wody pozostanie w stanie ciekłym [21]. Dodanie wody zapewni rozpuszczenie soli i nadmiaru chlorowodoru, co spowoduje zagrożenie korozyjne dla stalowych części aparatów. Dlatego konieczne jest stosowanie odpowiednich materiałów (np. stale stopowe) lub dodawanie neutralizatorów.

W trakcie hydrrafinacji stwierdzono przebieg egzotermicznych reakcji związanych z uwodornieniem węglowodorów olefinowych [33]. Reakcje te przebiegały w górnej warstwie złoża katalitycznego. Świadczą o tym wartości temperatury rejestrowane podczas procesu. Mierzono temperaturę zewnętrznej ściany w dole i górze reaktora czujnikami służącymi do regulacji temperatury procesu oraz wewnątrz złoża katalitycznego. Różnica między temperaturą dołu złoża a nastawą regulatora sterującego ogrzewaniem dolnej części reaktora była ujemna i wahała się w zakresie -4÷0°C, niezależnie od temperatury prowadzenia hydrrafinacji. Oznacza to, że temperatura w reaktorze utrzymywana była dzięki zewnętrznemu ogrzewaniu. Natomiast różnica pomiędzy temperaturą góry złoża katalitycznego a nastawą regulatora sterującego ogrzewaniem górnej części reaktora była dodatnia i rosła wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia hydro-

rafinacji od 4,4°C dla 200°C do 22,3°C – dla 350°C. Świadczy to o zachodzeniu egzotermicznych reakcji, w wyniku których następował wzrost temperatury wewnątrz reaktora, co wiązało się z koniecznością utrzymywania niższej nastawy regulatora temperatury. Wzrost wydajności uwodornienia węglowodorów olefinowych następował wraz ze wzrostem temperatury procesu, co potwierdziły badania liczby bromowej hydrrafinatów – wraz ze wzrostem temperatury hydrrafinacji jej wartość maleje (tab. 2).

Tabela 2. Wybrane własności hydrrafinatów

Właściwość	Surowiec	Temperatura hydrrafinacji [°C]					
		200	230	260	290	310	330
Liczba bromowa, g Br/100 g	19,71	17,69	15,73	14,59	12,34	7,01	1,92
Zaw. chloru, ppm wag.	1234	670	86	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Wyd. odchlorowania, % wag	-	45,71	93,03	100	100	100	100

Przeprowadzone badania wykazały, że na katalizatorze NiMo/Al₂O₃ zachodzi ilościowe odchlorowanie frakcji wydzielonej z produktu krakingu tworzyw sztucznych w temperaturze 260°C i wyższej. W 230°C odchlorowanie zachodzi w 93,03%, a w 200°C – w 45,71% (tab. 2). Uzyskane wyniki wskazują, że katalizator typu NiMo/Al₂O₃ jest aktywny w hydrrafinacji produktu krakingu tworzyw sztucznych. Celowe byłoby sprawdzenie aktywności katalizatora podczas dłużej trwających badań.

Podsumowanie

Obecność związków zawierających heteroatomy oraz duża zawartość węglowodorów nienasyconych (zwłaszcza łatwo ulegających polimeryzacji) utrudnia bezpośrednie zagospodarowanie produktu krakingu tworzyw sztucznych. Wady te mogą zostać usunięte dzięki hydrrafinacji. Przeprowadzono badania symulujące taki proces na katalizatorze NiMo/Al₂O₃, standardowo stosowanym w instalacjach rafineryjnych. Stwierdzono ilościowe hydroodchlorowanie produktu krakingu tworzyw sztucznych w temperaturze 260°C i wyższej, pod ciśnieniem 3 MPa, przy prędkości przepływu surowca LHSV=1 h⁻¹. Po procesie uwodornienia surowca zawierającego związku chloru i azotu, po obniżeniu temperatury produktu utworzył się chlorek amonu, nierozpuszczalny w węglowodorach i osadzający się na ściankach aparatów.

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. Mecking S.: Nature or petrochemistry? – Biologically degradable materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 1078–1085.
2. Scott G.: *Polymers and the environment*. Royal Society of Chemistry, 1999.
3. Kodera Y., Ishihara Y.: Novel process for recycling waste plastics to fuel gas using a moving-bed reactor. *Energy&Fuels*, 2006, 20, 155–158.
4. Lin Y.H., Yang M.H., Catalytic conversion of commingled polymer waste into chemicals and fuels over spent FCC commercial catalyst in a fluidized-bed reactor. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2007, 69, 145–153.
5. Lin Y.H., Yang M.H.: Catalytic pyrolysis of polyolefin waste into valuable hydrocarbons over reused catalyst from refinery FCC units. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2007, 328, 132–139.
6. de la Puente G., Klocker C., Sedran U.: Conversion of waste plastics into fuels. Recycling polyethylene in FCC. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2002, 36, 279–285.
7. Uddin Md. A., Koizumi K., Murata K., Sakata Y.: Thermal and catalytic degradation of structurally different types of polyethylene into fuel oil. *Polymer Degrad. Stabil.*, 1997, 56, 37–44.
8. Arandes J.M. et al.: Transformation of several plastic wastes into fuels by catalytic cracking. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 4523–4529.
9. Serrano D.P. et al.: Feedstock recycling of agriculture plastic film wastes by catalytic cracking. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, 49, 257–265.
10. Metecan I.H. et al.: Naphtha derived from polyolefins. *Fuel*, 2005, 84, 619–628.
11. Akimoto M., Sato T., Nagasawa T.: Hydrothermal denitrogenation of fuel oil derived from municipal waste plastics in a continuous packed-bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42, 2074–2080.
12. Czegeny Z., Blazsó M.: Thermal decomposition of polyamides in the presence of poly(vinyl chloride). *J. Anal. Appl. Pyr.* 2001, 58–59, 95–104.
13. 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, 55, 255–268.
14. Kulesza K., German K.: Chlorinated pyrolysis products of co-pyrolysis of poly(vinyl chloride) and poly(ethylene terephthalate). *J. Anal. Appl. Pyr.* 2003, 67, 123–134.
15. Barriocanal C., Diez M.A., Alvarez R.: PET recycling for the modification of precursors in carbon materials manufacture. *J. Anal. Appl. Pyr.* 2005, 73, 45–51.
16. Brebu M. et al.: The effect of PVC and/or PET on thermal degradation of polymer mixtures containing brominated ABS. *Fuel*, 2004, 83, 2021–2028.
17. Bhaskar T. et al.: Liquefaction of mixed plastics containing PVC and dechlorination by calcium-based sorbent. *Energy&Fuels*, 2003, 17, 75–80.

18. Sosnowska-Maciukiewicz L., Szumacher S., Budzyńska-Józwiak A.: Wpływ polimerów zawierających heteroatomy na wydajność i własności produktów krakingu poliolefin. *Problemy Eksploatacji*, 2007, 4, 209–222.
19. Sosnowska-Maciukiewicz L., Szumacher S., Budzyńska-Józwiak A.: Analiza wpływu parametrów krakingu poliolefin na własności produktów pod kątem opracowania technologii procesu. *Problemy Eksploatacji*, 2007, 4, 195–208.
20. Bogoczek R., Kociołek-Balawejder E.: *Technologia chemiczna organiczna. Surowce i półprodukty*. Wyd. Akademii Ekonomicznej, Wrocław, 1992, 209–212.
21. Turner J.: When operating reactor wash units above design conditions residual salts can cause equipment failures. *Hydr. Proces.*, 1997, 6, 87–96.
22. Murena F., Gioia F.: Diffusional kinetics in the catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene in multiphase aqueous mixtures. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2004, 271, 145–151.
23. de Jong V., Louw R.: Performance of supported nickel and other metal catalysts in the hydrodechlorination of chlorobenzene and 1-chlorohexane. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2004, 271, 153–163.
24. Murena F., Gioia F.: Catalytic hydrodechlorination decachlorobiphenyl. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2002, 38, 39–50.
25. Legawiec-Jarżyna M., Śrębowata A., Juszczak W., Karpiński Z.: Hydrodechlorination over Pd-Pt/Al₂O₃ catalysts. A comparative study of chlorine removal from dichlorodifluoromethane, carbon tetrachloride and 1,2-dichloroethane. *Appl. Catal. A: Gen.* 2004, 271, 61–68.
26. Shekhar S.C., Murthy J.K., Rao P.K., Rao K.S.R.: Studies on the modifications of Pd/Al₂O₃ and Pd/C systems to design highly active catalysts for hydrodechlorination of CFC–12 to HFC–32. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2004, 271, 95–101.
27. Śrębowata A., Juszczak W., Kaszukur Z., Karpiński Z.: Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on active carbon supported palladium-nickel catalysts. *Catal. Today*, 2007, 124, 28.
28. Giannoccaro P. et al.: Hydrodechlorination of polychlorobenzenes and polychlorinated aliphatic compounds under mild conditions by Pd and Rh ions or their complexes intercalated in γ -zirconium phosphate. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005, 227, 133–140.
29. Nutt M.O., Heck K.N., Alvarez P., Wong M.S.: Improved Pd-on-Au bimetallic nanoparticle catalysts for aqueous-phase trichloroethene hydrochlorination. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, 69, 115–125.
30. 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, 32, 1225–1236.
31. Bockhorn H. et al.: Dehydrochlorination of plastic mixtures. *J. Anal. Appl. Pyr.*, 1999, 49, 97–106.

32. Bockhorn H., Hornung A., Hornung U.: Stepwise pyrolysis for raw material recovery from plastic waste. *J. Anal. Appl. Pyr.*, 1998, 46, 1–13.
33. Molenda J., Rutkowski A.: *Procesy wodorowe w przemyśle rafineryjno-petrochemicznym*. WNT, 1980.
34. Meyer R.J., Kim D.I., Allen D.T., Jo J.H.: Catalytic hydrodechlorination of 1,3-dichloropropene. *Chem. Eng. Sci.*, 1999, 54, 3627–3634.
35. Bielański A.: *Chemia ogólna i nieorganiczna*, PWN, 1981, 544.

Recenzent:

Janusz TRAWCZYŃSKI

Hydrorefining of hydrocarbon fraction from waste plastics cracking

Key words

Cracking, waste plastics, hydrodechlorination, hydrorefining, catalyst, fixed bed flow reactor.

Summary

The hydrocarbon fraction of vast boiling temperature range was obtained from cracking of waste plastics. The product contained heterorganic compounds. The fraction of boiling temperature below 330°C was isolated from the product by distillation and hydrorefined on NiMo/Al₂O₃ catalyst. The complete hydrodechlorination was found at 3 MPa, LHSV=1 h⁻¹, hydrogen/crude ratio 300 Ndm³/dm³ and temperature equal to 260°C and higher. Saturation of olefins during the process was also noticed. The higher temperature, the higher yield of olefins hydrogenation. The by- product of process was ammonium chloride fouled on pipes and vessels after cooling.

