

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

Ośrodek Przemysłu Rafineryjnego SA, Płock

Marek SWAT

Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom

ZASTOSOWANIE HYDRORAFINOWANEGO DESTRUKTU Z KRAKINGU ODPADOWYCH TWORZYW SZTUCZNYCH JAKO BAZY KOMPONENTÓW PALIW CIEKŁYCH

Słowa kluczowe

Kraking, odpadowe tworzywa sztuczne, hydrorafinacja, benzyna silnikowa, olej napędowy, lekki olej opałowy.

Streszczenie

Z produktu krakingu tworzyw sztucznych (głównie polietylenu) po hydrorafinacji wydzielono frakcje o zakresie temperatury wrzenia charakterystycznym dla benzyny silnikowej i oleju napędowego. Stwierdzono, że frakcja benzynowa charakteryzuje się na tyle niskimi wartościami liczby oktanowej, że można ją zmieszać z komercyjną benzyną silnikową w stosunku masowym nie większym niż odpowiednio 1:99. Wyższa zawartość tej frakcji sprawia, że skomponowane paliwo nie spełnia wymagań normy co do liczby oktanowej. Frakcja olejowa została wkomponowana do handlowego oleju napędowego i lekkiego oleju opałowego. Wzrost ich zawartości niekorzystnie wpływa na własności niskotemperaturowe paliw. Niemniej jednak olej napędowy o zawartości 10% mas. frakcji i olej opałowy zawierający 20% mas. frakcji olejowej spełniają wymagania przedmiotowych norm.

Wprowadzenie

Rosnące wykorzystanie syntetycznych tworzyw otrzymywanych na bazie ropy naftowej, zwłaszcza jako produktów o krótkim czasie życia, np. folii opakowaniowych wykorzystywanych najczęściej jednorazowo powoduje wzrost ilości takich odpadów [1]. Trafiają one najczęściej na wysypiska śmieci. Odpady z tworzyw sztucznych ze względu na dużą odporność na naturalną degradację mogą tam przebywać przez bardzo długi czas. W ostatnim czasie w Polsce powstało ok. 30 firm zajmujących się destrukcyjnym przetwarzaniem takich odpadów we frakcję węglowodorową o szerokim zakresie temperatury wrzenia [2]. Najczęściej rozważanym zagospodarowaniem uzyskanego produktu jest zastosowanie go jako komponentu materiałów pędnych lub/i olejów opałowych [3–6] albo olejów smarowych [7]. Większość badań nad krakingiem tworzyw sztucznych jest wykonywana dla surowca modelowego imitującego skład odpadów komunalnych bez uwzględnienia obecności możliwych zanieczyszczeń, np. z żywności, artykułów gospodarstwa domowego, papieru, itp. Wstępne sortowanie nie pozwoli na całkowite usunięcie zanieczyszczeń i tworzyw sztucznych zawierających heteroatomy (chlor, tlen, azot), z których rozkładu powstają liczne, niekorzystne pod kątem wykorzystania produktu krakingu jako paliwo, związki chemiczne [8–10]. Ponadto produkt krakingu ze względu na obecność prekursorów żywic (dieny) charakteryzuje się małą stabilnością na utlenianie i temperaturę. Jego przetrzymywanie powoduje wytrącanie się osadów na ścianach zbiorników [2]. Wymienione trudności mogą zostać rozwiązane poprzez hydrorafinację produktu krakingu [11]. W jej wyniku większość potencjalnych zagrożeń osadowych i korozyjnych dla zbiorników paliwa, silników lub/i pieców zostanie usunięta.

W literaturze opisano próby zagospodarowania frakcji pochodzących z krakingu tworzyw sztucznych jako składników paliw silnikowych pod kątem stabilności i wybranych wymagań przedmiotowych polskich norm [2]. W tym artykule przedstawiono wstępne badania nad możliwością zagospodarowania produktu krakingu tworzyw sztucznych po hydrorafinacji jako składników komercyjnych paliw.

1. Część doświadczalna

1.1. Surowce

Produkt krakingu tworzyw sztucznych uzyskano w aparaturze i w sposób opisanych wcześniej [12]. Surowcem dla procesu była mieszanina odpadowych polietylenu (PE) i poli(chlorku winylu) (PVC) w stosunku wagowym odpowiednio 99,5/0,5. Proces prowadzono w 400°C, przy stosunku wagowym surowiec/katalizator wynoszącym odpowiednio 100/1.

Produkt krakingu uwodorniono w wielkolaboratoryjnej aparaturze do procesów wodorowych opisaną wcześniej [11]. Do czynności pomocniczych

przy badaniu procesu uwodornienia wykorzystywano wodorotlenek sodu (NaOH) z POCh Gliwice, dimetylodisiarcezek (DMDS) – Fluka i frakcją A-32 z instalacji DRW III w PKN ORLEN S.A. Badania nad uwodornieniem produktu krakingu tworzyw sztucznych prowadzono na komercyjnym katalizatorze typu NiMo. Procedura suszenia i aktywacji katalizatora była taka jak podano wcześniej [11]. Hydrorafinację produktu krakingu tworzyw sztucznych prowadzono pod ciśnieniem 3 MPa, przy prędkości objętościowej przepływu surowca – 1 h^{-1} , stosunku wodór/surowiec – $300 \text{ Ndm}^3/\text{dm}^3$, przy średniej temperaturze złoża katalizatora 340°C . Sposób postępowania z hydro-rafinatami po procesie dla odmycia powstających związków nieorganicznych podano wcześniej [11].

Z produktu krakingu tworzyw sztucznych i hydrorafinatu oddzielono destylacyjnie frakcję benzynową do ok. 185°C . Ze względu na ciemną barwę pozostałości po wydestylowaniu benzyny z produktu krakingu i obecność osadów, wydzielono z niej frakcję do 330°C .

Benzynę silnikową 95, olej napędowy i lekki olej opałowy zakupiono w stacji paliw.

1.2. Analizy

Dla produktu krakingu tworzyw sztucznych i jego hydrorafinatu wykonano następujące analizy:

- gęstość w 15°C wg PN-EN ISO 3675,
- lepkość kinematyczną w 40°C wg PN-EN ISO 3104,
- liczbę bromową wg PN-C-04520/02,
- temperaturę zapłonu wg PN-EN ISO 2719,
- temperaturę mętnienia wg PN-ISO 3015,
- temperatura płynięcia wg PN-EN ISO 3016,
- skład frakcyjny wg PN-EN ISO 3405,
- zawartość siarki wg PN EN ISO 20884,
- zawartość chloru całkowitego metodą wagową w oparciu o normę PN-C-04070,
- zawartość azotu wg ASTM D 4629-02,
- zawartość węglodorów aromatycznych wg PN-C-04100.

Dla wydzielonych frakcji benzynowych i skomponowanych benzyn wykonano analizy przewidziane w normie PN-EN 228 dla benzyny silnikowej 95:

- liczba oktanowa metodą badawczą wg PN-EN ISO 5164,
- liczba oktanowa metodą motorową wg PN-EN ISO 5163,
- zawartość ołowiu wg PN-EN 237,
- gęstość w 15°C wg PN-EN ISO 3675,
- zawartość siarki wg PN-EN ISO 20884,
- okres indukcyjny wg PN-ISO 7536,

- zawartość żywic obecnych wg PN-EN ISO 6246,
- badanie działania korodującego na płytkach z miedzi w 50°C wg PN-EN ISO 2160,
- wygląd,
- zawartość węglowodorów aromatycznych i olefinowych wg PN-C-04100,
- zawartość benzenu wg PN-EN 12177,
- zawartość tlenu wg PN-EN 13132,
- prężność par wg PN-EN 13016-1,
- skład frakcyjny wg PN-EN ISO 3405,
- indeks lotności wyliczony.

Dla wydzielonych frakcji o zakresie wrzenia charakterystycznym dla oleju napędowego i skomponowanych olejów napędowych wykonano analizy przewidziane w normie PN-EN 590:

- liczba cetanowa wg PN-EN ISO 5165,
- indeks cetanowy wg PN-EN ISO 4264,
- gęstość w 15°C wg PN-EN ISO 3675,
- zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wg PN-EN 12916,
- zawartość siarki wg PN-EN ISO 20884,
- temperatura zapłonu wg PN-EN ISO 2719,
- pozostałość po koksowaniu wg PN-EN ISO 10370,
- pozostałość po spopieleniu wg PN-EN ISO 6245,
- zawartość wody wg PN-EN ISO 12937,
- zawartość zanieczyszczeń wg PN-EN 12662,
- badanie działania korodującego na płytkach z miedzi w 50°C wg PN-EN ISO 2160,
- odporność na utlenianie wg PN-ISO 12205,
- smarność wg PN-EN ISO 12156-1,
- lepkość kinematyczna w 40°C wg PN-EN ISO 3104,
- skład frakcyjny wg PN-EN ISO 3405,
- temperatura zablokowania zimnego filtra wg PN-EN 116.

Dla wydzielonych frakcji olejowych i skomponowanych olejów opałowych wykonano analizy przewidziane w normie wg PN-C-96024 dla lekkiego oleju opałowego:

- gęstość w 15°C wg PN-EN ISO 3675,
- wartość opałowa wg PN-C-04062,
- temperatura zapłonu wg PN-EN ISO 2719,
- lepkość kinematyczna w 20°C wg PN-EN ISO 3104,
- skład frakcyjny wg PN-EN ISO 3405,
- temperatura płynięcia wg PN-EN ISO 3016,
- pozostałość po koksowaniu wg PN-EN ISO 10370,

- zawartość siarki wg PN-EN ISO 8754,
- zawartość wody wg PN-C-04959,
- zawartość zanieczyszczeń wg PN-EN 12662,
- pozostałość po spopieleniu wg PN-EN ISO 6245.

Badania silnikowe wykonano w Instytucie Technologii Eksploatacji – Państwowym Instytucie Badawczym w Radomiu [17] dla benzyny silnikowej na silniku o ZS – AD3.152 – UR, a dla oleju napędowego na silniku o ZI – GE 100 HONDA.

2. Wyniki badań

2.1. Surowce

2.1.1. Produkt krakingu i hydrowyafinacji

Kraking tworzyw sztucznych (99,5% mas. odpadowego PE i 0,5% mas. odpadowego PVC) prowadzono w 400°C. Ciekły produkt procesu uzyskano z wydajnością ok. 86,5% mas., koksu wraz z pozostałymi nieskrakowanymi tworzywami było ok. 5,4% mas., resztę stanowiły produkty gazowe i straty – ok. 8,1% mas. Wybrane własności cieplego produktu umieszczono w tabeli 1.

Ciekły produkt procesu był mieszaniną o zakresie temperatury wrzenia 47÷329°C. Zawierał ok. 40% obj. frakcji benzynowej i ok. 55% obj. frakcji o zakresie wrzenia charakterystycznym dla oleju napędowego. Obecność PVC w surowcu spowodowała, że zawiera ok. 500 ppm mas. organicznie związanego chloru. Pomimo że surowcem dla krakingu nie były nominalnie tworzywa sztuczne zawierające siarkę lub azot, to związki zawierające te atomy pojawiły się w produkcie – oznaczono 6 ppm mas. siarki i 21 ppm mas. azotu.

Produkt krakingu tworzyw sztucznych poddano hydrowyafinacji. Proces prowadzono pod ciśnieniem 3 MPa, przy prędkości objętościowej przepływu surowca – 1 h⁻¹, stosunku wód/surowiec – 300 Ndm³/dm³ i średniej temperaturze złoża katalizatora 340°C. Hydrowyafinaty po procesie przemyto wodnym roztworem wodorotlenku sodu w celu wymycia związków nieorganicznych o charakterze kwaśnym. Wybrane własności hydrowyafinatu umieszczono w tabeli 1. W porównaniu z produktem krakingu, w hydrowyafinacji stwierdzono niższą: gęstość, zawartość chloru, temperaturę mętnienia i liczbę bromową. Lepkość kinematyczna, zawartość siarki i temperatura płynięcia pozostały na zbliżonym poziomie. Wzrosła temperatura początku wrzenia, co związane jest z odparowaniem niskowrzących składników mieszaniny podczas manipulacji. Mimo to hydrowyafinat miał podobne potencjały zawartości frakcji benzynowej i charakterystycznej dla oleju napędowego.

Tabela 1. Wybrane własności produktu krakingu tworzyw sztucznych i otrzymanego z niego hydrorafinatu

Własność	Jednostka	Produkt krakingu	Hydrorafinat
Gęstość w 15°C	kg/m ³	774	766
Lepkość kinemat. w 40°C	cSt	1,313	1,33
Liczba bromowa	g Br/100 g	19,189	0,3375
Temp. zapłonu	°C	< 0	< 0
Temp. płynięcia	°C	-14	-16
Temp. mętnienia	°C	4	-13
Skład frakcyjny [% obj.]			
	PD	°C	
	5	47	70
	10	84,5	98
	15	102	117
	20	123	131
	30	139	146
	40	171	173
	50	197,5	198
	60	225,5	222
	70	244,5	242
	80	266	260
	85	286,5	281
	90	298	290
	95	309	303
	KD	328,5	320
wydajność		328,5	326
pozostałość	% obj.	96	97,5
straty	% obj.	2	1,5
	% obj.	2	1
Zaw. chloru	% mas.	0,0502	< 0,00001
Zaw. węglowodorów aromatycznych	% mas.	5,9	
Zaw. siarki	% mas.	0,0006	0,0004
Zaw. azotu	% mas.	0,00211	

2.1.2. Rozdział

Produkt uzyskany w wyniku krakingu tworzyw sztucznych, a także jego hydrorafinat nie mogą być stosowane bezpośrednio jako komponent paliw ciekłych. Ich obecność w benzynie silnikowej spowodowałaby podniesienie końca temperatury wrzenia powyżej wartości wymaganej normą PN-EN 228, a w oleju napędowym i opałowym obniżenie temperatury zapłonu poniżej wartości wymaganych normami odpowiednio PN-EN 590 i PN-C-96024. Dlatego zdecydowano się rozdzielić destruk i hydrorafinat na frakcje o zakresie wrzenia: charakterystycznym dla benzyny silnikowej i oleju napędowego.

Z produktu krakingu tworzyw sztucznych i uzyskanego z niego hydrorafinatu wydzielono destylacyjnie w sposób periodyczny frakcję benzynową do ok. 185°C. Pozostałość po destylacji hydrorafinatu była stosowana bezpośrednio jako frakcja olejowa. Natomiast z pozostałości po

destylacji produktu krakingu tworzyw sztucznych wydzielono frakcję olejową do 330°C, ponieważ na skutek przechowywania i późniejszej destylacji produkt krakingu ściemniał i wytrąciły się w nim osady.

Z produktu krakingu tworzyw sztucznych uzyskano 39,42% mas. frakcji benzynowej, 52,57% mas. frakcji oleju napędowego i 6,65% mas. pozostałości. Straty wyniosły 1,37% mas.

Z hydorafinatu uzyskano 34,28% mas. frakcji benzynowej i 63,22% mas. frakcji olejowej. Straty wyniosły 3,50% mas.

2.1.3. Frakcje benzynowe

Wybrane własności frakcji benzynowych wydzielonych z produktu krakingu tworzyw sztucznych i uzyskanego z niego hydorafinatu zestawione z wymaganiami normy PN-EN 228 umieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Własności frakcji benzynowych i skomponowanej benzyny w odniesieniu do wymagań normy PN-EN 228

Oznaczony parametr	Jednostka	Wymagania	Benzyna z produktu krakingu	Benzyna z hydorafinatu	Skomponowana benzyna
Skład frakcyjny					
[% V/V]					
PD	°C		41	55	40
5	°C		64	78	50
10	°C		75	86	54
15	°C		84	93	59
20	°C		92	100	63
30	°C		107	113	74
40	°C		120	123	90
50	°C		132	133	106
60	°C		140	144	123
70	°C		153	148	137
80	°C		163	160	151
85	°C		168	166	162
90	°C		174	172	171
95	°C		185	181	195
KD	°C		188	198	203
Wydajność	%(V/V)		97,5	97,5	97
Pozostałość	%(V/V)		1	1,5	1
Straty	%(V/V)		1,5	1	2
Badawcza liczba oktanowa, RON	-	≥ 95,0	57,0	16,0	95,3
Motorowa liczba oktanowa, MON	-	≥ 85,0	52,0	13,0	85,6
Zawartość ołowiu	mg/l	≤ 5	-	-	<2,5
Gęstość w temperaturze 15°C	kg/m ³	720÷775	730	727	751
Zawartość siarki	mg/kg	≤ 50/10	3,4	2,3	19,7
Okres indukcyjny	minuty	≥ 360	60	>360	>360

Zawartość żywic obecnych	mg/100 ml	≤ 5	22	1	<1
Badanie działania korodującego na miedź	klasa korozji	Klasa 1	klasa 1	klasa 1	klasa 1
Wygląd	wizualnie	jasna i przezroczysta	jasny, klarowny	jasny, klarowny	jasny, klarowny
Zawartość węglowodorów typu:					
– olefinowego	%(V/V)	≤ 18,0	59,9	0,3	7,8
– aromatycznego	%(V/V)	≤ 35,0	4	3,1	34,7
Zawartość benzenu	%(V/V)	≤ 1,0	0,69	0,12	0,67
Zawartość tlenu	%(m/m)	≤ 2,7	<0,17	<0,17	<0,17
Prężność par, VP	kPa	45,0÷90,0	50,6	24	55,5
Destylacja:					
– do 70°C odparowuje	%(V/V)	20,0÷50	8	2,5	27
– do 100°C odparowuje	%(V/V)	46,0÷71,0	24,5	20	47
– do 150°C odparowuje	%(V/V)	≥ 75,0	69	71	79
Temperatura końca destylacji	°C	≤ 210	188	198	203
Pozostałość po destylacji	%(V/V)	≤ 2	1	1,5	1
Indeks lotności, VLI		≤ 1 150-	562	257,5	744

Frakcja benzynowa wydzielona z produktu krakingu tworzyw sztucznych, w odniesieniu do wymagań normy PN-EN 228, charakteryzuje się niską wartością liczby oktanowej – RON = 57, MON = 52. Jest niestabilna, o czym świadczą wyniki oznaczeń okresu indukcyjnego (60 min.) i zawartości żywic (22 mg/100 ml). Zawiera zbyt dużo węglowodorów olefinowych (ok. 60% obj.). Frakcja ta nie spełnia także wymagań na prężność par i procent oddestylowania w zadanej temperaturze. Wynika to w znacznej mierze ze strat podczas procesu i rozdestylowania produktu. Pozostałe własności wymagane normą PN-EN 228 są spełnione. Frakcja benzynowa z produktu krakingu tworzyw sztucznych zawiera organicznie związany chlor, którego zawartość nie jest określona normą. Technologie produkcji benzyn silnikowych w rafineriach zakładają stosowanie komponentów praktycznie niezawierających chloru. Zawartość chloru w tym paliwie nie jest normalizowana w Polsce, a także nieujęta w Światowej Karcie Paliw. W alkoholu dopuszczonym jako biopaliwo lub jego składnik dopuszcza się obecność nieorganicznego chloru w stężeniu nieprzekraczającym 10 ppm [13]. Podczas spalania związków chloroorganicznych powstaje chlorowodór i dioksyny, co może mieć niekorzystny wpływ na katalizatory w silnikach, układ wydechowy samochodów i skład spalin [14], [15].

Frakcja benzynowa wydzielona z hydrowerowanego produktu krakingu tworzyw sztucznych w stosunku do produktu przed rafinacją ma niższą o ok. 40 jednostek liczbę oktanową. Wynika to z nasycenia węglowodorów olefinowych, w których miejsce powstały węglowodory parafinowe charakteryzujące się niższą liczbą oktanową. Przykładowo wartości RON 1-alkenów są o ok. 30÷50 wyższe niż odpowiednich alkanów [16]. Uwodornienie węglowodorów

olefinowych wpłynęło na poprawę stabilności. Oznaczone wartości okresu indukcyjnego i zawartości żywic, a także zawartość tego typu węglowodorów spełniają wymagania normy PN-EN 228. Podobnie jak benzyna z produktu krakingu tworzyw sztucznych, benzyna z hydrorafinatu nie spełnia wymagań dotyczących prężności par i oddestylowania objętości próbki w zadanej temperaturze, ale wynika to, jak we wcześniejszym przypadku, ze strat powstałych podczas procesu i rozdestylowania. Pozostałe własności wymagane normą PN-EN 228 są spełnione. Frakcja benzynowa z hydrorafinatu nie zawiera chloru. Wykonane oznaczenia wykazały, że frakcja wydzielona z hydrorafinatu może służyć jako komponent benzyny silnikowej, a nie powinna być stosowana bezpośrednio jako to paliwo ze względu na niedotrzymane parametry wymagane normą PN-EN 228. W przypadku frakcji benzyny pochodzącej z produktu krakingu tworzyw sztucznych, ze względu na obecność chloru, można rozważać stosowanie jej jako komponentu benzyny silnikowej tylko w niewielkim stężeniu (dla zapewnienia stężenia chloru w gotowym paliwie poniżej 1 mg/kg). Nie może być stosowana bezpośrednio jako gotowe paliwo.

2.1.4. Frakcje olejowe

Wybrane własności frakcji olejowych wydzielonych z produktu krakingu tworzyw sztucznych i uzyskanego z niego hydrorafinatu zestawione z wymaganiami normy PN-EN 590 umieszczono w tabeli 3, a – z wymaganiami PN-C-96024 – w tabeli 4.

Tabela 3. Własności frakcji olejowych i skomponowanego oleju napędowego w odniesieniu do wymagań normy PN-EN 590

Parametr	Jednostka	Wymagania	Olej z produktu krakingu	Olej z hydrorafinatu	Skomponowany olej
Skład frakcyjny [% V/V]	°C		215	208	
PD	°C		225	216	181
5	°C		228	220	200
10	°C		230	224	209
15	°C		232	229	216
20	°C		239	238	223
30	°C		247	247	236
40	°C		255	257	248
50	°C		264	269	263
60	°C		273	280	276
70	°C		283	294	290
80	°C		288	300	305
85	°C		293	308	314
90	°C		301	319	323
95	°C		309	333	338
KD	%(V/V)		98	98,5	352

Wydajność	%(V/V)		1,5	1	98
Pozostałość Straty	%(V/V)		0,5	0,5	1,5 0,5
Liczba cetanowa	–	≥ 51	64,7	>65	54,3
Indeks cetanowy	–	≥ 46	68,5	71,9	54,4
Gęstość w 15°C	kg/m ³	820÷845	799	792	828
Zawartość WWA	%(m/m)	≤ 11	2,4	0,6	1,9
Zawartość siarki	mg/kg	≤ 50/10	4,7	4,7	7,2
Temp. zapłonu	°C	≥ 55	94	88	69
Pozostałość po koksowaniu	%(m/m)	≤ 0,3	<0,1	<0,1	<0,1
Pozostałość po spopieleniu	%(m/m)	≤ 0,01	0,009	0,007	0,002
Zawartość wody	mg/kg	≤ 200	<50	<50	<50
Zawartość zanieczyszczeń	mg/kg	≤ 24	–	–	17
Badanie działania korodującego na miedź (3 h, 50°C)	klasa korozji	klasa 1	klasa 1	klasa 1	klasa 1
Odporność na utlenianie	g/m ³	≤ 25	845	1	5
Smarność, skorygowana średnica śladu zużycia (WS 1,4) w 60°C	μm	≤ 460	–	–	254
Lepkość kinemat. w 40°C:	mm ² /s	2÷4,5	2,3	2,43	2,54
Skład frakcyjny ⁴⁾ :					
– do 250°C destyluje	%(V/V)	≤ 65	44	42	42
– do 350°C destyluje	%(V/V)	≥ 85	>98	>98,5	>95
– 95%(V/V) destyluje do	°C	≤ 360	301	319	338
Temperatura zablokowania zimnego filtra	°C	≤ 0/-10/-20	-14	-8	-12

Fracja olejowa wydzielona z krakingu tworzyw sztucznych charakteryzuje się małą stabilnością termooksydacyjną, o czym świadczy wynik analizy

odporności na utlenianie (845 g/m^3). W odniesieniu do wymagań normy PN-EN 590 ma zbyt niską gęstość (799 kg/m^3), co wynika ze stosunkowo małej

Tabela 4. Własności frakcji olejowych i skomponowanego oleju opałowego w odniesieniu do wymagań normy PN-C-96024

Parametr	Jednostka	Wymagania	Olej z produktu krakingu	Olej z hydrowrafinatu	Skomponowane paliwo
Skład frakcyjny [% V/V]					
PD	°C		215	208	189
5	°C		225	216	204
10	°C		228	220	211
15	°C		230	224	218
20	°C		232	229	224
30	°C		239	238	233
40	°C		247	247	244
50	°C		255	257	255
60	°C		264	269	266
70	°C		273	280	283
80	°C		283	294	301
85	°C		288	300	314
90	°C		293	308	329
95	°C		301	319	346
KD	°C		309	333	351
Wydajność	%(V/V)		98	98,5	97,5
Pozostałość	%(V/V)		1,5	1	2
Straty	%(V/V)		0,5	0,5	0,5
Gęstość w 15°C	kg/m ³	≤ 860	799	792	826
Wartość opałowa	MJ/kg	≥ 42,6	43,6	43,9	43,3
Zawartość siarki	%(m/m)	≤ 0,2	0,0005	0,0005	0,147
Temp. zapłonu	°C	≥ 56	94	88	75
Pozostałość po koksowaniu	%(m/m)	≤ 0,3	<0,1	<0,1	<0,1
Pozostałość po spopieleniu	%(m/m)	≤ 0,01	0,009	0,007	0,003
Zawartość wody	mg/kg	≤ 200	<50	<50	70
Zawartość zanieczyszczeń	mg/kg	≤ 24	14	9	19
Lepkość kinematyczna w 20°C	mm ² /s	≤ 6	2,91	3,02	3,51
Skład frakcyjny ⁴⁾ :					
– do 250°C destyluje	%(V/V)	≤ 65	44	42	46
– do 350°C destyluje	%(V/V)	≥ 85	>98	>98,5	97
Temperatura płynięcia	°C	≤ -20	-8	-3	-23

zawartości węglowodorów aromatycznych. Oznaczenia temperatury blokady zimnego filtra (-14°C) wskazują, że frakcja ta spełnia wymagania stawiane olejom letnim i stosowanym w okresie przejściowym, a nie spełnia – olejowi zimowemu. Oznaczona wartość temperatury płynięcia (-8°C) jest zbyt niska dla zastosowania bezpośrednio jako lekkiego oleju opałowego. Frakcja ta spełnia pozostałe wymagania norm na olej napędowy – PN-EN 590 i lekki olej opałowy L1 – PN-C-96024. Podobnie jak w przypadku frakcji benzynowej frakcja ta zawiera nieujmowany w normach i Światowej Karcie Paliw chlor. Niemniej jednak nie powinno się dopuszczać do zbyt wysokiej zawartości chloru w oleju napędowym ze względu na zagrożenie korozyjne niesione przez chlorowodór i ekologiczne przez dioksyny powstające w trakcie spalania. Wydaje się, że obecność chloru nie powinna wpływać znacząco na spalanie oleju opałowego, niemniej jednak ze względów środowiskowych obecność chloru jest niekorzystna.

Frakcja olejowa pochodząca z uwodornionego produktu krakingu tworzyw sztucznych charakteryzuje się w odniesieniu do normy PN-EN 590 zbyt niską gęstością (792 g/m^3). Oznaczenia temperatury blokady zimnego filtra (-8°C) wskazują, że frakcja ta spełnia wymagania stawiane olejom letnim, a nie spełnia – olejom stosowanym w okresie przejściowym i w zimie. Oznaczona wartość temperatury płynięcia (-5°C) jest zbyt niska dla zastosowania tej frakcji bezpośrednio jako lekkiego oleju opałowego. Pozostałe parametry wymagane normą na olej napędowy PN-EN 590 i lekki olej opałowy L1 – PN-C-96024 są spełnione. Frakcja ta nie zawiera chloru.

Frakcja olejowa uzyskana z hydorafinatu może być stosowana jako komponent oleju napędowego i lekkiego oleju opałowego. Nie można stosować jej bezpośrednio jako gotowe paliwo, ponieważ nie spełnia wymagań przedmiotowych norm. Frakcja wydzielona z produktu krakingu tworzyw sztucznych nie powinna być stosowana bezpośrednio jako gotowy olej napędowy lub lekki olej opałowy ze względu na niedotrzymane parametry wymagane normami oraz obecność związków chlorowych. Druga z wymienionych przyczyn ogranicza także stosowanie tej frakcji jako komponentów wymienionych paliw. Podczas komponowania paliwa przy użyciu frakcji z produktu krakingu tworzyw sztucznych należy pamiętać o zawartości chloru w gotowym paliwie – nie powinno przekraczać 10 ppm w oleju napędowym i ok. 100 ppm w oleju opałowym.

2.2. Paliwa

Skomponowano paliwa – benzynę silnikową, olej napędowy i olej opałowy, zawierające frakcje z hydorafinowanego produktu krakingu tworzyw sztucznych. Do komponowania nie stosowano frakcji uzyskanych z produktu krakingu ze względu na obecność chloru i złe parametry termooksydacyjne.

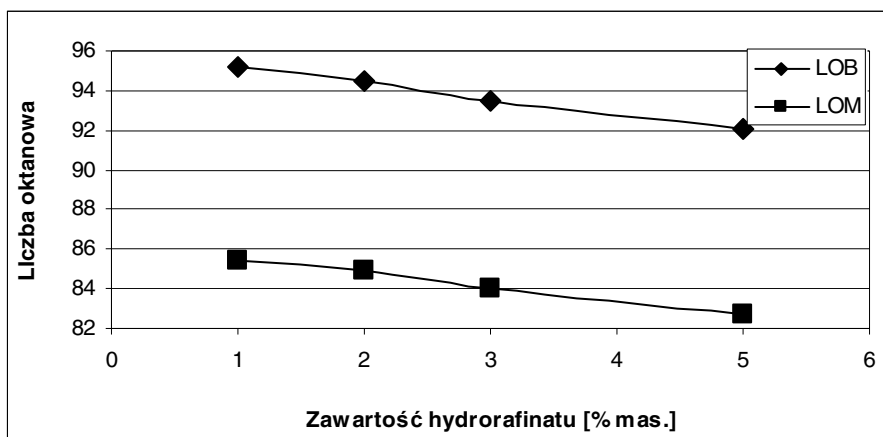
2.2.1. Benzyna

Jako paliwo bazowe do komponowania benzyn zastosowano benzynę silnikową Eurosuper 95. Jak nadmieniono wcześniej, frakcja benzynowa wydzielona z hydrrafinatu spełniała wymagania stawiane przez normę PN-EN 228 poza zbyt niską liczbą oktanową oraz prężnością par i składem frakcyjnym oznaczonym metodą destylacji atmosferycznej. Niedotrzymanie drugiego i trzeciego z wymienionych parametrów wynikało z odparowania lekkich składników frakcji podczas kolejnych etapów hydrrafinacji. Przy pełnej hermetyczności prowadzenia procesu i późniejszego oddestylowania parametry te byłyby dotrzymane lub bliskie spełnienia. Dlatego najważniejszym parametrem pod kątem komponowania była liczba oktanowa.

Sporządzono mieszaniny frakcji benzynowej pochodzącej z hydrrafinatu i komercyjnej benzyny w stosunku wagowym odpowiednio 1/99, 2/98, 3/97 i 5/95. Tak dobrany skład mieszanin wynikał z bardzo niskich wartości liczby oktanowej frakcji pochodzącej z odpadów, oznaczonej zarówno metodą badawczą, jak i motorową. Dla skomponowanych próbek wykonano obie analizy. Wyniki badań umieszczono w tabeli 5, a ich graficzne przedstawienie na rysunku 1.

Tabela 5. Liczba oktanowa skomponowanej benzyny silnikowej w zależności od zawartości hydrrafinowanego produktu krakingu tworzyw sztucznych

Zawartość hydrrafinatu [% mas.]	LOB	LOM
1	95,2	85,4
2	94,5	84,9
3	93,5	84,0
5	92,1	82,7



Rys. 1. Liczba oktanowa skomponowanej benzyny w zależności od zawartości hydrrafinowanego produktu krakingu tworzyw sztucznych

Wykonane analizy wykazały, że frakcja benzynowa pochodząca z hydrowy rafinowanego produktu krakingu odpadowych tworzyw sztucznych (w większości polietylenu) może zostać wkomponowana do handlowej benzyny silnikowej do zawartości ok. 1% mas. Dodanie 2% mas. i więcej tej frakcji powodowało, że skomponowana benzyna nie spełniała wymagań normy PN-EN 228. Frakcja z hydrowy rafinowanego produktu krakingu tworzyw sztucznych charakteryzuje się niską zawartością węglowodorów aromatycznych i olefinowych. Frakcję tę można wkomponować do benzyny w większej ilości, przy równoczesnym dodaniu wysokooktanowych składników, np. węglowodorów aromatycznych. Ponadto frakcję tę można zagospodarować jako surowiec dla rozpuszczalników (np. do farb, lakierów) o niskiej zawartości węglowodorów aromatycznych lub surowiec do procesów, np. wytwórni wodoru, pirolizy.

Skomponowano benzynę silnikową 95, zawierającą 99% mas. benzyny Eurosuper 95 i 1% mas. frakcji benzynowej wydzielonej z hydrowy rafinatu produktu krakingu tworzyw sztucznych. Właściwości skomponowanej benzyny spełniają wszystkie własności stawiane przez normę PN-EN 228. Wyniki analiz umieszczono w tabeli 2. Wykonano silnikowe badania porównawcze skomponowanej benzyny i benzyny handlowej. Nie stwierdzono różnic w charakterystyce eksploatacyjnej silnika i w emisji substancji toksycznych.

2.2.2. Olej napędowy i opałowy

Paliwem bazowym do komponowania oleju napędowego był Ekodiesel (letni) a oleju opałowego – Ekoterm Plus produkowane przez PKN ORLEN SA.

Jak stwierdzono wcześniej, frakcja o zakresie temperatury wrzenia charakterystycznej dla oleju napędowego pochodząca z hydrowy rafinatu produktu krakingu tworzyw sztucznych spełnia wymagania stawiane przez normę: PN-EN 590 poza zbyt niską wartością gęstości i za wysoką wartością temperatury blokady zimnego filtra, kwalifikującą tę frakcję do zagospodarowania jedynie jako olej letni oraz przez normę PN-C-96024 na lekki olej opałowy L1 poza zbyt wysoką wartością temperatury płynięcia.

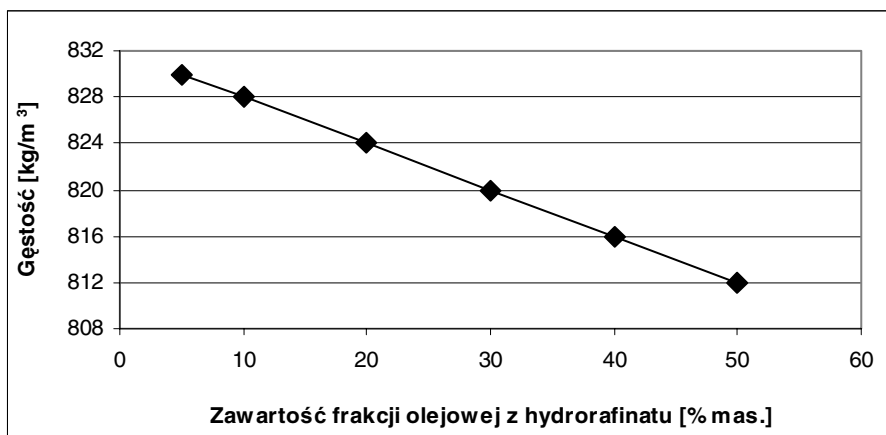
Sporządzono mieszaniny frakcji uzyskanej z hydrowy rafinowanego produktu krakingu tworzyw sztucznych i handlowego oleju napędowego w stosunku wagowym odpowiednio 5/95, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60 i 50/50. Próbkę te poddano analizom na gęstość i temperaturę blokady zimnego filtra. Wyniki badań umieszczono w tabeli 6, a ich graficzne przedstawienie na rysunkach 2 i 3.

Z wykonanych analiz wynika, że olej napędowy zawierający do 30% mas. frakcji olejowej pochodzącej z hydrowy rafinowanego produktu krakingu tworzyw sztucznych spełnia wymagania normy PN-EN 590 w odniesieniu do gęstości i temperatury blokady zimnego filtra dla oleju letniego. Przy wyższej zawartości frakcji uzyskanej z hydrowy rafinatów gęstość wynikowego oleju była za niska. Dodatkowo mieszaniny zawierające do 10% mas. frakcji olejowej z hydrowy rafinowanego produktu krakingu tworzyw sztucznych spełniają wymagania na olej

napędowy stosowany w warunkach przejściowych (wiosną i jesienią), pozostałe mieszaniny wykazały za wysoką temperaturę blokady zimnego filtra (powyżej -10°C). Na uzyskane wyniki analiz wpływ miało komponowanie mieszanin z letnim olejem napędowym, dla którego oznaczona temperatura blokady zimnego filtra wyniosła -18°C . Na podstawie tych badań można stwierdzić, że frakcje o zakresie temperatury wrzenia charakterystycznej dla oleju napędowego, pochodzące z hydrrafinowanego produktu krakingu poliolefinowych tworzyw sztucznych (głównie polietylenu), są dobrym komponentem oleju napędowego.

Tabela 6. Gęstość w 15°C i temperatura blokady zimnego filtra w zależności od zawartości frakcji olejowej uzyskanej z hydrrafinatu produktu krakingu

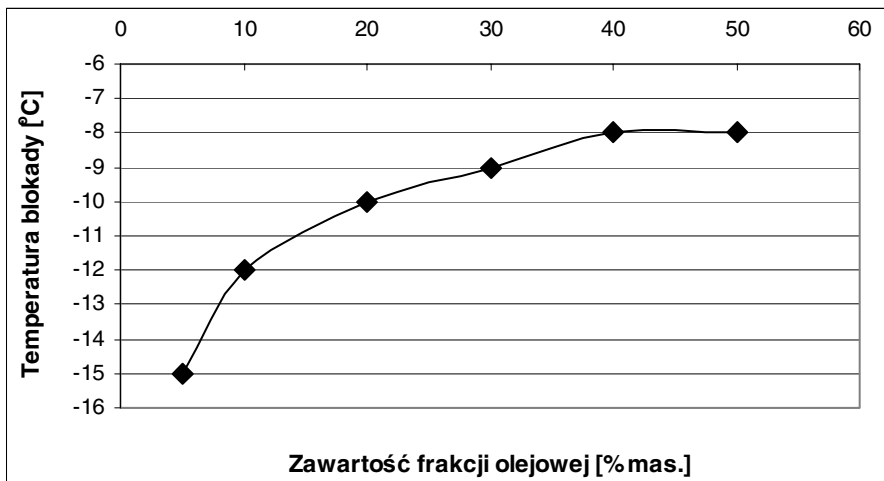
Zawartość hydrrafinatu [% mas.]	Gęstość [kg/dm^3]	Temperatura blokady [$^{\circ}\text{C}$]
5	830	-15
10	828	-12
20	824	-10
30	820	-9
40	816	-8
50	812	-8



Rys. 2. Gęstość w 15°C skomponowanego oleju napędowego w zależności od zawartości frakcji wydzielonej z hydrrafinowanego produktu krakingu tworzyw sztucznych

Skomponowano olej napędowy zawierający 90% mas. handlowego oleju napędowego i 10% mas. oleju napędowego uzyskanego z hydrrafinatu produktu krakingu tworzyw sztucznych. Stwierdzono, że skomponowany olej

napędowy spełnia wszystkie wymagania stawiane przez normę PN-EN 590. Wyniki analiz umieszczono w tabeli 2.



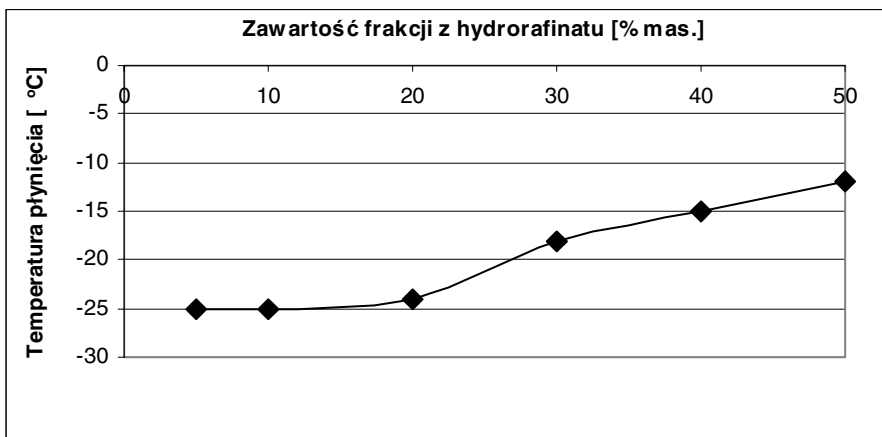
Rys. 3. Temperatura blokady zimnego filtra skomponowanego oleju napędowego w zależności od zawartości frakcji wydzielonej z hydrowrafinowanego produktu krakingu tworzyw sztucznych

Sporządzono mieszaniny frakcji olejowej uzyskanej z hydrowrafinowanego produktu krakingu tworzyw sztucznych i oleju opałowego Ekoterm w stosunku wagowym odpowiednio 5/95, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60 i 50/50. Dla skomponowanych próbek oznaczono temperaturę płynięcia. Wyniki badań umieszczono w tabeli 7, a ich graficzne przedstawienie na rysunku 4.

Tabela 7. Temperatura płynięcia skomponowanego oleju w zależności od zawartości frakcji olejowej uzyskanej z hydrowrafinowanego produktu krakingu

Zawartość frakcji hydrowrafinatu [% mas.]	Temperatura płynięcia [°C]
5	<-25
10	<-25
20	-24
30	-18
40	-15
50	-12

Olej opałowy Eksterm, zawierający do 20% mas. frakcji olejowej uzyskanej z hydrowrafinowanego produktu tworzyw sztucznych, spełnia wymagania normy PN-C-96024 na lekki olej opałowy L1 co do temperatury płynięcia. Przy 30% zawartości tej frakcji temperatura płynięcia skomponowanego oleju była za wysoka.



Rys. 4. Temperatura płynięcia skomponowanego oleju opałowego w zależności od zawartości frakcji wydzielonej z hydrorafinowanego produktu krakingu tworzyw sztucznych

Fracje charakterystyczne dla oleju napędowego pochodzące z krakingu poliolefinowych tworzyw sztucznych po hydrorafinacji mogą być stosowane jako komponenty lekkiego oleju opałowego. Ze względu na niską zawartość siarki będą miały korzystny wpływ na tę własność finalnego oleju.

Skomponowano próbkę lekkiego oleju opałowego zawierającego 80% mas. Handlowego oleju opałowego i 20% mas. Oleju uzyskanego z hydrorafinatu produktu krakingu tworzyw sztucznych. Stwierdzono, że skomponowany olej opałowy spełnia wszystkie wymagania stawiane przez normę PN-C-96024. Wyniki analiz umieszczono w tabeli 3. Wykonano porównawcze badania silnikowe dla skomponowanego i handlowego oleju napędowego. Stwierdzono, że sprawność silnika i emisja substancji toksycznych były dla obu próbek porównywalne.

3. Podsumowanie

Zagospodarowanie produktu krakingu tworzyw sztucznych jako powszechnie stosowane paliwa wiąże się z koniecznością usunięcia składników pogarszających stabilność i mogących mieć wpływ korozyjny (bezpośrednio lub po spaleniu). Można to osiągnąć poprzez hydrorafinację. Drugim problemem jest konieczność rozdziału produktu krakingu lub jego hydrorafinatu na frakcje o zakresie temperatury wrzenia odpowiadającej poszczególnym produktom. Frakcje benzynowe wydzielone z produktu krakingu tworzyw sztucznych charakteryzują się niską liczbą oktanową (zwłaszcza gdy surowcem jest w większości polietylen), a hydrorafinacja powoduje obniżenie tej wartości. Dlatego frakcję benzynową uzyskaną z hydrorafinatu można domieszkować do

benzyny silnikowej w ograniczonym zakresie. Dla badanej frakcji można było skomponować paliwo spełniające wymagania normy PN-EN 228 o zawartości 1% mas. frakcji pochodzącej z odpadowych tworzyw sztucznych. Dla większych ilości skomponowane paliwo nie spełniało wymagań przywołanej normy. Dlatego należy rozważyć możliwość innego zastosowania tej frakcji, np. jako surowca do produkcji rozpuszczalników o niskiej zawartości węglowodorów aromatycznych, wytwórni wodoru itp.

Fracje wydzielone z hydrorafinowanego produktu krakingu tworzyw sztucznych o zakresie temperatury wrzenia charakterystycznym dla oleju napędowego mogą zostać zagospodarowane jako składniki oleju napędowego lub/i oleju opałowego. Czynnikiem limitującym są własności niskotemperaturowe gotowego paliwa – temperatura blokady zimnego filtra dla oleju napędowego i temperatura płynięcia dla oleju opałowego. Stwierdzono, że olej napędowy i lekki olej opałowy zawierające frakcję pochodzącą z przeróbki odpadowych tworzyw sztucznych (głównie polietylenu) w ilości odpowiednio 10% wag i 20% mas. spełniają wymagania normatywne stawiane odpowiednio przez PN-EN 590 i PN-C-96024.

Praca naukowa finansowana ze środków Ministerstwa 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. Scott G., *Polymers and the environment*, Royal Society of Chemistry, 1999.
2. Łuksa A., Sobczak M., Gos M., Wojcieszak P., Krzezińska M., Stępień A., Dębek C., Wykorzystanie ciekłych frakcji z termodestrukcji odpadów polimerowych jako komponentów paliw węglowodorowych. *Przem. Chem.*, 2008, 87, 715–720.
3. Aguado J., Sotelo 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*, 1997, 11, 1225–1231.
4. Ng S. H., Conversion of polyethylene blended with VGO to transportation fuels by catalytic cracking. *Energy & Fuels*, 1995, 9, 216–224.
5. 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.
6. 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.
7. Miller S. J., Conversion of waste plastic to lubricating base oil. *Energy & Fuels*, 2005, 19, 1580–1586.

8. 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.
9. 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.
10. 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, 83, 2021–2028.
11. Budzyńska-Józwiak A., Sosnowska-Maciukiewicz L., Szumacher S., Badania nad hydrorafinacją frakcji węglowodorowej z destrukcyjnej przeróbki odpadowych tworzyw sztucznych. W przygotowaniu.
12. 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.
13. Światowa Karta Paliw, wymagania dla etanolu stosowanego jako paliwo, 2008.
14. López-Fonseca R., Gutiérrez-Ortiz J. I., González-Velasco J. R., Catalytic combustion of chlorinated hydrocarbons over H-BETA and PdO/H-BETA zeolite catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2004, 271, 39–46.
15. Miranda B., Díaz E., Ordóñez S., Vega A., Díez F. V., Performance of alumina-supported noble metal catalysts for the combustion of trichloroethene at dry and wet conditions. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, 64, 262–271.
16. Rao P. K., Relation between knock and physical properties explored. *Hydrocarbon Process.*, 2007, 3, 89–97.

Recenzent:

Andrzej KULCZYCKI

Use of hydrorefined product from decomposition of waste plastics as liquid fuels components

Key-words

cracking, waste plastics, hydro-refining, gasoline, diesel oil, fuel oil.

Summary

Gasoline and diesel oil fractions were separated from hydro-refined broad-boiling liquid product of plastic (mainly polyethylene) waste pyrolysis. The gasoline fraction had very low octane number (RON and MON), and it could be mixed with commercial gasoline at mass ratio 1:99 relatively. The higher share of the fraction caused that the composed fuel did not match the octane number standard requirements. The diesel oil fraction was mixed with commercial diesel oil and fuel oil. The more share of the fraction, the worse low-temperature properties of the composed fuels. However, diesel oil containing 10% mas. and fuel oil containing 20% mas. of the fraction met the standard requirements.