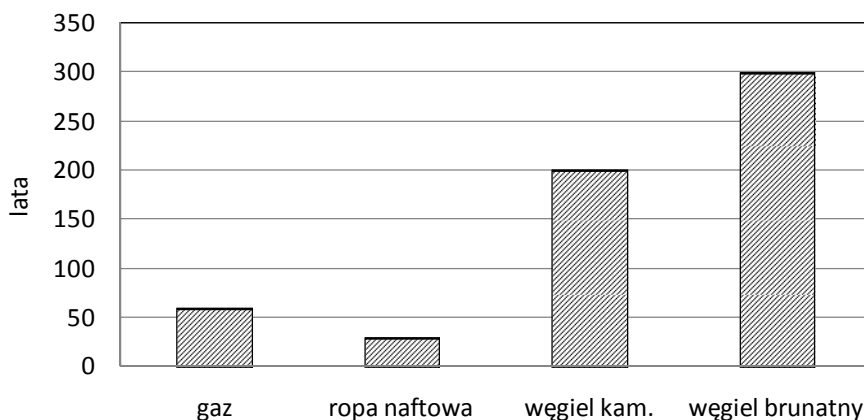


Problematyka uzyskiwania frakcji paliwowych z węgla i odpadowych poliolefin¹

*Anna Tokarska
Politechnika Śląska, Gliwice*

1. Wstęp

Ropa naftowa stale drożeje. Cena jednej baryłki (159 l) przekroczyła na początku 2008 roku wartość 100\$. Jednocześnie publikowane są niepokojące prognozy, według których zasoby ropy naftowej i gazu są na wyczerpaniu i braki tych surowców mogą wystąpić już w połowie tego stulecia. Prognozy wystarczalności paliw kopalnych przedstawia rysunek 1 [1].



Rys. 1 Prognoza wystarczalności paliw kopalnych
Fig.1 Prognosis of suffice of mineral fuels

¹ Tematyka artykułu w części dotyczącej przetwórstwa odpadowych poliolefin jest związana z grantem zamawianym PBZ-MniSW-5/3/2006

Jakkolwiek prognozy te należy traktować z pewną ostrożnością są publikowane już od ponad 30 lat [2], to jednak nie ulega wątpliwości, że zasoby węgla kamiennego i brunatnego są wyższe niż zasoby ropy i gazu i wystarczą na minimum 200 lat.

Sytuacja energetyczna Polski jest w miarę bezpieczna. Zużywamy rocznie:

- 80 mln Mg węgla kamiennego,
- 60 mln Mg węgla brunatnego,
- 20 mln Mg ropy naftowej, głównie import,
- 14 mld m³ gazu ziemnego, w tym 4 mld m³ to wydobyte własne.

Łączne potrzeby energetyczne kraju w przeliczeniu na węgiel kamienny to 160 mln Mg rocznie, co daje Polsce, przynajmniej teoretyczną, niezależność energetyczną. Udział węgla w krajowym bilansie energetycznym przekracza 50%. Surowce te są przede wszystkim spalane. Brak jest wysokoefektywnych, czystych technologii węglowych, a ich stosowanie wymusi niebawem Unia Europejska. Ponadto, w ciągu najbliższych kilku lat przewidywany jest wzrost zapotrzebowania na paliwa płynne, zwłaszcza na oleje napędowe [3]. Do roku 2015 może wystąpić ich niedobór w ilości od 1÷2 mln Mg na rok. Celowe jest więc opracowanie strategii, w oparciu o jakie surowce pokryć te niedobory. Bierze się tu pod uwagę surowce odnawialne węgiel i odpady. W artykule przedstawiono możliwości wytwarzania paliw płynnych z węgla, a także wyniki badań własnych nad procesem hydrokrakingu produktów ciekłych z pirolizy odpadowych poliolefin.

2. Alternatywne źródła paliw płynnych

Surowce odnawialne

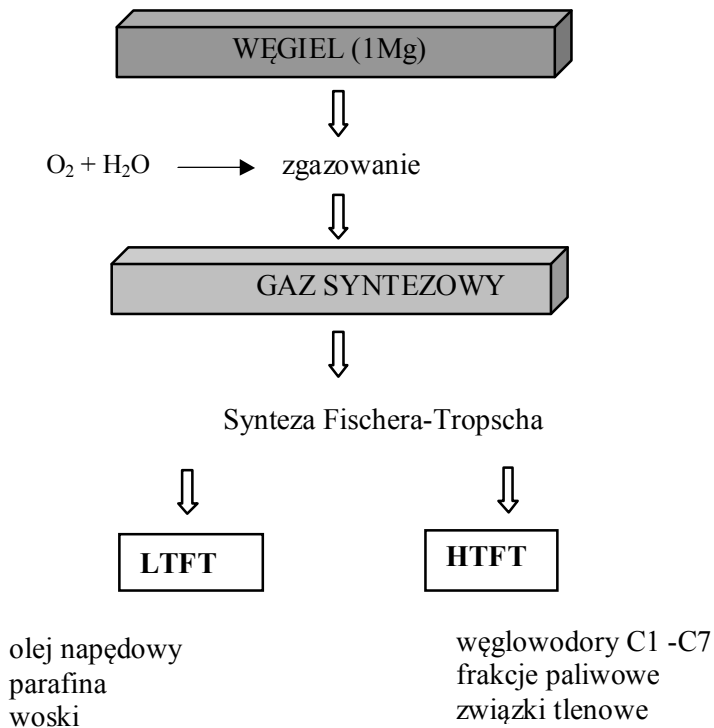
Udział surowców odnawialnych w zaspokajaniu krajowych potrzeb energetycznych nie przekracza obecnie 5%, ma jednak wzrosnąć do 15%, zgodnie z dyrektywami Unii Europejskiej. Teoretycznie surowce odnawialne mogą uniezależnić Polskę od importu ropy naftowej i gazu. Konieczne byłoby zagospodarowanie istniejących nieużytków (około 2 mln ha) i przetworzenie uzyskanej biomasy na metan.

Węgiel

Paliwa płynne z węgla można uzyskiwać dwoma metodami:

1. **Metoda pośrednia**, obejmuje zgazowanie węgla do gazu syntezowego, a następnie syntezę węglowodorów metodą Fischera-Tropscha,
2. **Metoda bezpośrednia**, bazuje na procesie Bergiusa i polega na bezpośrednim uwodornieniu węgla, do produktu ciekłego, tzw. „ropy węglowej”.

Co do metody pierwszej, mamy w Polsce niewielkie doświadczenia. Zakład zgazowania węgla planowany w latach siedemdziesiątych w Libiążu nigdy nie powstał. Natomiast synteza Fischera – Tropscha realizowana była w latach 50. w Zakładach Chemicznych w Oświęcimiu. Od tego czasu metoda ta na świecie została znacznie udoskonalona, czego przykładem jest kombinat SASOL w RPA. Kombinat przetwarza obecnie około 40 mln Mg węgla rocznie produkując, paliwa syntetyczne i surowce chemiczne. Uproszczony schemat procesu przedstawia rysunek 2.



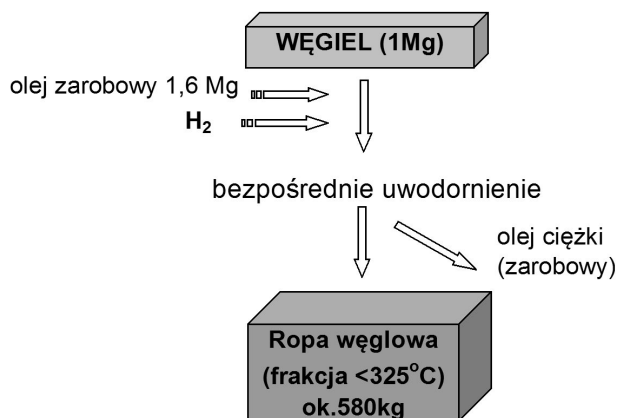
Rys. 2. Schemat procesu SASOL (**LTFT** – niskotemperaturowa synteza Fischera-Tropscha, **HTFT** – wysokotemperaturowa synteza Fischera-Tropscha)

Fig. 2. Diagram of SASOL process (**LTFT** – low – temperature Fischer-Tropsch synthesis, **HTFT** – high temperature Fischer-Tropsch synthesis)

Węgiel jest zgazowywany w generatorach Lurgii, pracujących w złożu stałym. Gaz po oczyszczeniu rozdzielany jest na dwa strumienie. Jeden poddawany jest syntezie Fischera – Tropscha w temperaturze około 200÷250°C (**LTFT**), w wyniku czego otrzymuje się głównie prostołańcuchowe węglowodory powyżej

C₅ (komponenty olejów napędowych, parafinę, woski). Synteza w wysokiej temperaturze około 300°C (HTFT), której poddawany jest drugi strumień gazu, prowadzi do otrzymania całego spektrum węglowodorów C₁ – C₁₅ (nasyconych i nienasyconych), komponentów frakcji paliwowych. W procesie tym otrzymuje się także związki tlenowe. Dla otrzymywania olejów napędowych korzystniej jest stosować LTFT. Z 1 Mg węgla uzyskuje się średnio około 300 kg produktu ciekłego, z czego 100 kg to frakcja o zakresie wrzenia oleju napędowego. Wydajność wynosi więc około 10% [1, 2]. **Dla wyprodukowania 2 mln Mg oleju napędowego rocznie trzeba przetworzyć około 20 mln Mg węgla.** Wydajność procesu można zwiększyć poprzez hydrokraking wosków.

Proces bezpośredniego uwodornienia węgla, według metody Bergiusa był w Polsce wnikliwie badany w latach 1973÷1990. Efektem tych badań było uruchomienie w byłym Zakładzie Przetwórstwa Węgla w Tychach instalacji doświadczalnej o mocy przerobowej 4 Mg węgla na dobę [4]. W wyniku procesu z 1 Mg węgla otrzymywano około 580 kg produktu ciekłego destylującego poniżej 325°C, tzw. „ropy węglowej”. Bilans procesu przedstawia rysunek 3. Ropa węglowa zawiera on około 30% składników o zakresie wrzenia benzyn i 70% składników o zakresie wrzenia oleju napędowego. Surowy produkt wymaga użycia procesów rafineryjnych w celu jego uszlachetnienia. Należy zaznaczyć, że tak uzyskane frakcje paliwowe z węgla mają zupełnie odmienny chemiczny skład grupowy od paliw naftowych. I tak na przykład frakcja oleju napędowego z powodu wysokiej zawartości węglowodorów aromatycznych i hydroaromatycznych i bardzo niskim udziale n-parafin charakteryzuje się niską liczbą cetanową [1, 5]. **Pokrycie niedoboru 2 Mg oleju napędowego tą metodą wymaga przetworzenia 4,5 Mg węgla rocznie.**



Rys. 3. Bilans bezpośredniego uwodornienia węgla

Fig. 3. Material balance of direct coal hydrogenation

Odpadowe poliolefiny

Potencjalnym źródłem frakcji paliwowych są odpadowe poliolefiny (PO), mające najwyższy udział w strumieniu odpadowych tworzyw sztucznych i, jak się szacuje, powstające każdego roku w ilości około 1÷1,5 mln Mg (rozbieżności w bilansie wynikają z importu gotowych produktów). Badania nad przetworzeniem odpadowych PO w kierunku paliw prowadzone są od kilku lat w Zakładzie Technologii Węgla i Odpadów w Politechnice Śląskiej. Wyniki badań były publikowane [6÷19], patentowane [20÷24], z tego zakresu wykonana była praca doktorska [25]. Proces przebiega dwuetapowo i obejmuje pirolizę odpadowych PO, a następnie uszlachetnienie otrzymanych produktów ciekłych.

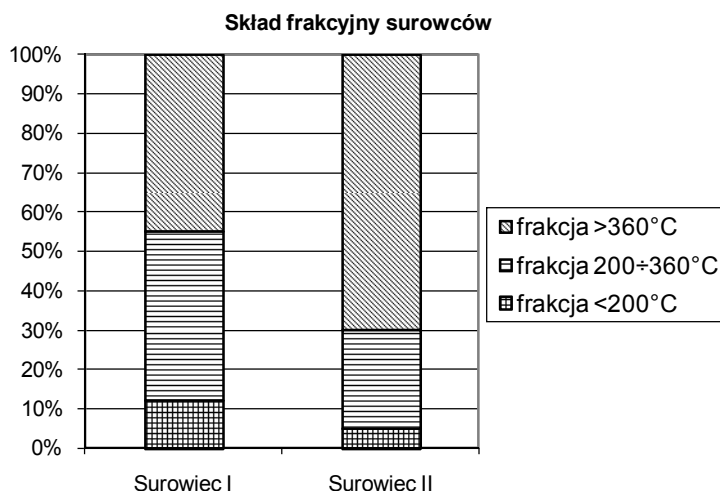
Piroliza odpadowych PO, prowadzona w warunkach laboratoryjnych, zachodzi pod ciśnieniem atmosferycznym w zakresie temperatur 300÷420°C. Tworzywo przereagowuje w ponad 90%/m/m, a głównym produktem jest produkt ciekły, otrzymywany w ilości około 80%/m/m. Produkty pirolizy PO nie zawierają siarki, natomiast udział w nich związków nienasyconych dochodzi do 50%, stąd też konieczne jest ich uszlachetnienie. Produkty destylują przeciętnie w zakresie temperatur 75÷350°C, przy czym udziały frakcji o zakresie wrzenia benzyny i oleju napędowego rozkładają się różnie, w zależności od rodzaju tworzywa poddawanego pirolizie. Udział frakcji o zakresie wrzenia oleju napędowego wynosi od 30÷60%/m/m. Teoretycznie więc poprzez utylizację omawianym sposobem wszystkich odpadowych PO można uzupełnić bilans tego paliwa o około 0,5 mln Mg na rok. Jednakże piroliza PO prowadzona w skali przemysłowej daje produkt stały o konsystencji miękkiego wosku [17].

Drugą technologią wykorzystującą odpadowe PO jest ich rozkład termiczno- katalityczny w mieszaninie z olejem technologicznym pochodzenia naftowego. Do końca 2006 roku według tej technologii pracowały dwie instalacje przemysłowe (w Rafinerii Jasło i firmie AGROB EKO w Zabrze), mogące dostarczać łącznie około 40 tys. Mg produktu rocznie. Udział tworzyw w mieszaninie, w zależności od sposobu przygotowania surowca, może wynosić 20÷30%/m/m. Głównym produktem procesu jest szerokowrzęca frakcja, ciekła lub częściowo krystalizująca. Olej technologiczny wpływa z jednej strony na obniżenie zawartości związków nienasyconych w produkcie do poziomu około 20%/m/m, z drugiej jednak strony wprowadza siarkę w ilości od 0,2÷0,5%/m/m. Frakcje przemysłowe mają także niekorzystne charakterystyki destylacyjne – zawierają od 45 do nawet 70% składników destylujących powyżej 360°C. Dla zwiększenia uzysku frakcji paliwowych konieczny jest proces hydrokrakingu.

Przeprowadzona została seria badań nad hydrokrakingiem dwóch frakcji przemysłowych, których właściwości przedstawiono w tabeli 1, a bilanse frakcyjne na rysunku 4.

Tabela 1. Właściwości frakcji przemysłowych z pirolizy poliolefin
Table 1. Properties of industrial fractions from pyrolysis of polyolefins

Parametr	Surowiec I	Surowiec II
Gęstość g/cm ³	0,825	0,848
Zawartość siarki %m/m	0,23	0,44
Liczba jodowa g J ₂ /100g	31	22
Zawartość związków ulegających sulfonowaniu %m/m	17	14



Rys. 4. Bilans destylacyjny surowców dla procesów hydrokrakingu
Fig. 4. Distillation balance of raw materials for hydrocracking processes

Surowce różniły się znacznie składem frakcyjnym. Surowiec I zawierał około 45%v/v składników destylujących powyżej 360°C, a surowiec II aż 70%v/v.

Do prób hydrokrakingu użyto dwóch dostępnych katalizatorów NiW. Pierwszy z nich, **K I**, to katalizator testowy, opracowany na Politechnice Wrocławskiej i przeznaczony do konwersji policyklicznych węglowodorów aromatycznych [26, 27], drugi, **K II** jest katalizatorem przemysłowym o symbolu HC 26, stosowanym w Rafinerii Płock. Katalizator **K I** w serii badań wstępnych okazał się bardzo efektywny. Z surowca, zawierającego około 55% składników

wrzących powyżej 360°C, w jednym etapie uzyskano produkt, w którym udział frakcji paliwowych (benzyny i oleju napędowego) wynosił blisko 80%v/v [17].

Próby hydrokrakingu surowca I przeprowadzano na katalizatorze **K I**, a surowca II na katalizatorze **K II**. Na każdym katalizatorze przeprowadzono 8 prób hydrokrakingu, w łącznym czasie około 20 godzin.

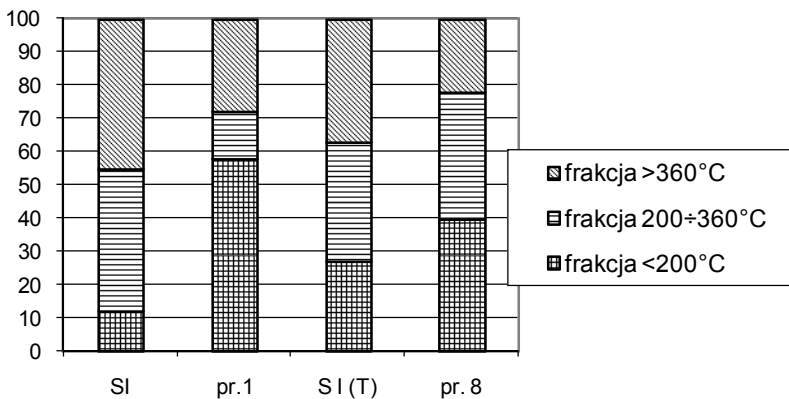
Parametry procesów były następujące:

- temperatura – 300 i 450°C,
- ciśnienie – 6 i 8 MPa,
- obciążenie masowe katalizatora – 2 i 2,4 h⁻¹.

Otrzymywano produkty z wydajnością 70÷95%v/v, przy czym niższe wydajności dotyczą procesów prowadzonych na świeżych katalizatorach.

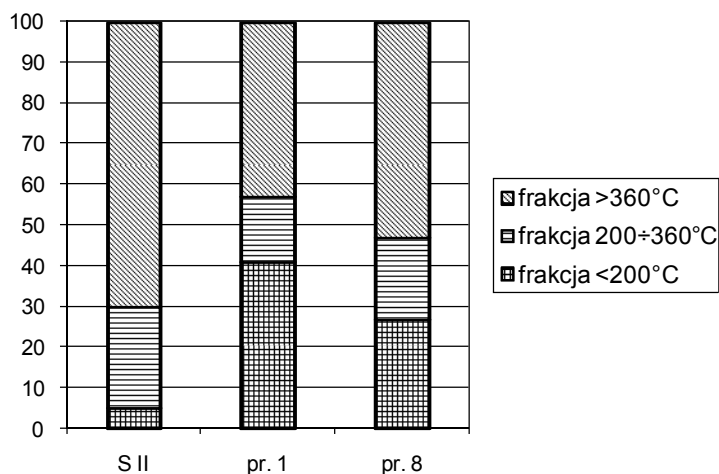
Efektywność procesów określano na podstawie przebiegów destylacji produktów i ich wzbogacenia w składniki o zakresie wrzenia paliw.

Pierwsze próby hydrokrakingu, na świeżych katalizatorach były bardzo efektywne, uzyskiwano produkty znacznie wzbogacone w składniki wrzące poniżej 360°C. Jednakże w kolejnych procesach efektywność stopniowo malała. Poprawę przynosiło podwyższenie temperatury i ciśnienia procesu. Na rysunkach 5 i 6 przedstawione zostało porównanie składów frakcyjnych surowców, produktów uzyskanych na świeżych katalizatorach (**pr.1**) i produktów uzyskanych po 20 godzinach ich pracy (**pr.8**). W przypadku surowca I już w pierwszym procesie wystąpiły trudności z jego dozowaniem, spowodowane krystalizacją. Przed następnymi próbami surowiec I rozcieńczano toluenem, co w konsekwencji zmieniło jego skład frakcyjny. Zaznaczono to na rysunku 5 jako S I(T).



Rys. 5. Skład frakcyjny surowca I i produktów jego hydrokrakingu

Fig. 5. Fractional composition of raw material I and its hydrocracking products



Rys 6. Skład frakcyjny surowca **II** i produktów jego hydrokrakingu
Fig. 6. Fractional composition of raw material **II** and its hydrocracking products

Przeprowadzona seria badań procesu hydrokrakingu dała umiarkowanie zadawalające wyniki. Uzyskano produkty o zwiększonym udziale składników destylujących do 360°C. Wzrost ten w przypadku obu surowców wynosił około 15%v/v. Dotyczył on głównie frakcji o zakresie wrzenia benzyny. Udział frakcji o zakresie wrzenia oleju napędowego pozostał zbliżony jak w surowcach wyjściowych.

3. Podsumowanie

1. Istnieją potencjalne możliwości pokrycia ewentualnych niedoborów paliw płynnych w oparciu o węgiel i odpady poliolefin.
2. Pojawiają się głosy o nieuchronności produkcji paliw płynnych poprzez zgazowanie węgla (także brunatnych) i LTFT [28]. Na razie jednak spośród 117 instalacji zgazowania działających na świecie, żadna nie pracuje w Polsce. Ponadto ten wariant wymaga przetworzenia znacznych ilości surowca (minimum kilkanaście milionów ton węgla rocznie). Procesy zgazowania powinny być realizowane dla potrzeb energetyki, produkcji wodoru, metanolu.
3. Technologia bezpośredniego uwodornienia węgla wg metody Bergiusa została opracowana przez GIG w latach osiemdziesiątych XX wieku w skali ¼ technicznej. Można tą metodą uzyskać uszlachetnione frakcje o zakresie wrzenia oleju napędowego z wydajnością około 47%*m/m* (w przeliczeniu na węgiel). Jednak frakcje te, ze względu na odmienny skład grupowy w porównaniu z produktami naftowymi, mają gorsze właściwości użytkowe.

4. Najbardziej rozwinięte technologicznie jest otrzymywanie komponentów paliw płynnych z odpadowych tworzyw sztucznych. Istnieją dwie instalacje do przetwarzania poliolefin mogące dostarczać łącznie około 25÷30 tys. Mg produktu rocznie. Produkt ten z uwagi na swój skład chemiczny wymaga wodorowego uszlachetnienia, w tym procesie hydrokrakingu. Przetwarzanie poliolefin w wariacie paliwowym dawało wymierne korzyści ekonomiczne do końca 2006 roku. Pozwalało uzupełnić bilans paliw (benzyny i oleju napędowego) o około 13÷15 tys. Mg rocznie. Obecnie produkcja uległa ograniczeniu z uwagi na wprowadzoną akcyzę na otrzymywany produkt.
5. Produkty przemysłowe z pirolizy mieszaniny odpadowych poliolefin i olejów pochodzenia naftowego charakteryzują się wysokim udziałem składników destylujących powyżej 360°C, wynoszącym od 45%*m/m* aż do 70%*m/m*. Dla zwiększenia uzysku frakcji paliwowych (benzyny i oleju napędowego) pojęte zostały badania ich hydrokrakingu. Nie dały one w pełni zadowalających wyników. Użyte katalizatory, początkowo bardzo aktywne, szybko ta aktywność traciły. Ostatecznie, po około 20 godzinach ich pracy uzyskiwano produkty, w których udział składników destylujących powyżej 360°C był niższy o około 15%*v/v* niż w surowcach. Spadek ten odbywał się na korzyść frakcji o zakresie wrzenia benzyn.

Literatura

1. **Mianowski A.:** *Paliwa węglowodorowe z węgla*. Karbo **52**, 112, 2007.
2. **Szuba J., Michalik L.:** *Karbochemia*. Wydawnictwo Śląsk. Katowice 1983.
3. **Gurgacz W., Gardziński W.:** *Rozwój PKN ORLEN S.A.* Przemysł chemiczny **83**, 594, 2004.
4. Praca zbiorowa pod redakcją **Klich A., Kowalczyk i Świądrowskiego J.:** *Technologie otrzymywania paliw płynnych, koksu i lepiszcz elektrodowych oraz sorbentów z półproduktów uwodornienia węgla* – raport końcowy z badań wykonanych w GIG w latach 1957÷1990, Katowice 1993.
5. **Szuba J., Michalik L.:** *Paliwa ciekłe z węgla*. WNT Warszawa 1992.
6. **Lasota J., Musiański A., Mianowski A.:** *Rozkład polipropylenu w obecności katalizatorów glinokrzemianowych*. II Kongres Technologii Chemicznej TECHEM II t.II 139, Wrocław 1998.
7. **Tokarska A.:** *Analiza fizykochemiczna produktów ciekłych z pirolizy odpadowych poliolefin*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej nr 15, 165, 1999.
8. **Tokarska A.:** *Badanie procesu pirolizy odpadowego polietylenu*. *ibid* [7] nr 20, 217, 2001.
9. **Mianowski A., Siudyga T.:** *Procesy termiczno-katalitycznego rozkładu mieszanin poliolefin i oleju parafinowego w mikroskali i skali laboratoryjnej*. *ibid* [7] nr 21, 285, 2003.
10. **Tokarska A.:** *Wodorowe uszlachetnienie produktów ciekłych z pirolizy odpadowych poliolefin*. *ibid* [7] nr 21, 297, 2003.

11. **Mianowski A.:** *Wpływ podstawowych czynników technologicznych na jakość frakcji paliwowych powstałych z termodestrukcji wybranych tworzyw sztucznych.* ibid [7] nr 22, 533, 2005.
12. **Tokarska A.:** *Frakcje paliwowe z produktów pirolizy poliolefin.* ibid [7] nr 22, 555, 2005.
13. **Siudyga T., Mianowski A., Wojtowicz E.:** *Wykorzystanie nasączenia i roztwarzania wybranych tworzyw sztucznych w technologiach termodestrukcji powstałych z nich odpadów.* ibid [7] nr 22, 563, 2003.
14. **Mianowski A., Siudyga T.:** *Thermal analysis of polyolefin and liquid paraffin mixtures.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **74**, 567, 2003.
15. **Siudyga T., Mianowski A.:** *The examination of polyolefins – organic compounds interactions by inverse gas chromatography (IGC).* ibid [14] 2006.
16. **Mianowski A., Tokarska A.:** *Utylizacja odpadowych poliolefin – wariant paliw płynnych.* Chemik **48**, 367, 2005.
17. **Mianowski A., Tokarska A.:** *Wodór dla sektora małych i średnich przedsiębiorstw.* Ibid [3] **84**, 829, 2005.
18. **Mianowski A., Kałyniak P., Siudyga T.:** *Diesel fuels from waste plastic.* referat wygłoszony na konferencji „Identiplast 2005” Bruksela (dostępny w wersji elektronicznej), kwiecień 2005.
19. **Siudyga T., Mianowski A.:** *Wpływ olejów technologicznych w procesach termicznego rozkładu odpadów poliolefinowych.* Ibid [3] **85**, 1076, 2006.
20. **Mianowski A., Rogoń K., Winter M., Siudyga T.:** *Sposób termodestrukcji odpadowych poliolefin.* zgłoszenie patentowe P 363780, 27.11.2003.
21. **Mianowski A., Tokarska A., Kałyniak P.:** *Zastosowanie addytywu do termicznego rozkładu odpadowych poliolefin–* patent 195 034, 31.08.2007.
22. **Mianowski A., Kałyniak P., Kieltyka A., Bodora K., Siudyga T.:** *Sposób przygotowania i przechowywania odpadowych tworzyw sztucznych dla procesów termodestrukcyjnych.* zgłoszenie patentowe P 363762, 27.11.2003.
23. **Kałyniak P., Mianowski A., Furtan J., Jelonek K., Kozaczko J., Kozłowski E.:** *Sposób wytwarzania paliw płynnych z odpadów tworzyw sztucznych i urządzenie do realizacji tego sposobu.* patent 191341, udzielony 18.11.2005.
24. **Tokarska A., Mianowski A., Kałyniak P., Kozłowski E.:** *Sposób wytwarzania paliw płynnych z odpadów z tworzyw sztucznych.* patent dodatkowy do [22] nr 192014, udzielony 31.08.2006.
25. **Siudyga T.:** *Wpływ wybranych czynników w procesie termicznego rozkładu na właściwości produktów ciekłych.* Praca doktorska Gliwice 2006.
26. **Szuba J., Grzechowiak J., Grzechowiak J.R., Lasota J., Michalik L., Tokarska A.:** *Sposób konwersji policyklicznych węglowodorów aromatycznych do alkilowych pochodnych węglowodorów jednopierścieniowych.* patent 162521, udzielony 31.12.1993.
27. **Szuba J., Lasota J., Tokarska A., Musiański A., Michalik L., Grzechowiak J., Grzechowiak J.R.:** *Konwersja policyklicznych węglowodorów aromatycznych do węglowodorów jednopierścieniowych i ich alkilowych pochodnych.* Koks, Smoła, Gaz **36**, 41, 1991.
28. **Kotowski W.:** *Węgiel kamienny jako surowiec do produkcji paliw płynnych w Polsce.* Ibid [3] **87**, 673, 2008.

Issues of Fuel Fractions Obtainment from Coal and Waste Polyolefin

Abstract

The alternative sources of liquid fuels are: renewable raw materials, coal and waste polyolefins.

Liquid fuels may be obtained from coal using two methods:

- **indirect method**, composes of coal gasification to the gas synthesis, and then the synthesis of hydrocarbons using Fischer-Tropsch method,
- **direct method**, based on the Bergiusa process and consists in direct hydrogenation of coal to the liquid product, so-called “coal oil”.

Waste poliolefins (PO), which have the highest part in the stream of waste artificial materials and, it is estimated, produced each year in the amount of about 1-1.5 million of Mg (divergences in balance result from the import of ready products) are the potential source of fuel fractions.

The pyrolysis of waste PO, conducted in laboratory conditions, runs under the atmospheric pressure in the range of temperatures 300-420°C. Material undergoes reaction in above 90% of mass, and the main product is the liquid one, obtained in the quantity about 80% of mass. Pyrolysis products of PO do not contain sulphur, however the portion of unsaturated compounds comes to 50%, so their refining is necessary.

The second technology using waste PO is their thermal and catalytic decomposition in mixture with the technological oil of petroleum origin. Till end of 2006 according to this technology worked two industrial installations (in Jasło Refinery and AGROB EKO in Zabrze), which can deliver together about 40 thousands of Mg of the product annually.

Series of tests hydrocracking of two industrial fractions, which proprieties are presented in Table 1, and fraction balances in Figure 4 were conducted.

Tests of hydrocrackingu of material I was carried out on catalyst **K I**, and material II on catalyst **K II**. 8 tests of hydrocracking were conducted on each catalyst, in total time about 20 hours. The parameters of processes were following: temperature – 300 and 450°C, pressure – 6 and 8 MPa, mass loading of catalyst – 2 and 2.4 h⁻¹.

Conducted series of tests of hydrocrackingu process gave moderately satisfactory results. Obtained products contained higher portion of components distilling to 360°C. Such increase in case of both materials was about 15% of volume. It concerned mainly fraction about the range of the petrol boiling. Portion of fraction with the range of boiling of diesel oil stayed on the same level as in initial materials.

