

ANNA TOKARSKA

Politechnika Śląska

Wydział Chemiczny

Katedra Chemii, Technologii Nieorganicznej i Paliw

ul. Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice

e-mail: anna.tokarska@polsl.pl

## Wodorowe uszlachetnianie ciekłych produktów pirolizy odpadowych poliolefin

### Cz. I. USZLACHETNIANIE CIEKŁYCH PRODUKTÓW OTRZYMANYCH W WARUNKACH LABORATORYJNYCH

**Streszczenie** — Przedstawiono wyniki badań procesu wodorowego uszlachetniania ciekłych produktów pirolizy odpadowych poliolefin. Do uwodornienia surowców zawierających 40–50 % mas. składników nienasyconych zastosowano procesy hydorafinacji na przemysłowym katalizatorze CoMo i hydrogenizacji na katalizatorze NiCr. Hydorafinację najkorzystniej jest prowadzić w temp. 300 °C i pod ciśnieniem 6–7 MPa, wysyceniu ulega wówczas ok. 80 % mas. składników nienasyconych. W procesie uszlachetniania można też wykorzystać gaz koksowniczy, a także metanol jako czynnik donorowodorowy. Uszlachetnione ciekłe produkty pirolizy mogą stanowić beziarkowe komponenty paliw silnikowych.

**Słowa kluczowe:** odpadowe poliolefiny, piroliza, ciekłe produkty, hydorafinacja, hydrogenizacja.

#### HYDROREFINING OF THE LIQUID PRODUCTS OBTAINED IN THE PYROLYSIS OF WASTE POLYOLEFINS. Part I. REFINING OF LIQUID PRODUCTS ON THE LABORATORY SCALE

**Summary** — The results of hydrotreating of the liquid products obtained in the pyrolysis of waste polyolefins have been presented. The waste polyolefin pyrolytic products were composed of 40–50 wt. % of unsaturated components (Table 1). Hydrotreating was performed over an industrial CoMo catalyst while hydrogenation was carried out in the presence of a NiCr catalyst (Table 2). The highest yields in the hydrotreating process were obtained at 300 °C under 6–8 MPa pressure (Figs. 2–4). About 80 % of the unsaturated components underwent saturation. Coke-oven gas and methanol have also been found to be possible hydrogen donors in the hydrotreating process (Fig. 6). The hydrotreated products can be applied as non-sulfuric components in engine fuels.

**Keywords:** waste polyolefins, pyrolysis, liquid products, hydrotreating, hydrogenation.

Wraz z rozwojem przemysłu tworzyw polimerowych narasta problem utylizacji odpadów, powstających w procesie ich otrzymywania, a następnie przetwórstwa. W strumieniu takich odpadów znaczny udział, przekraczający 70 % mas., mają poliolefiny. Mogą one stanowić potencjalne źródło frakcji paliwowych. W tym celu, poliolefiny poddaje się procesowi pirolizy prowadzonemu pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze z zakresu 350–450 °C. Reakcji ulega ponad 90 % mas. odpadów poliolefinowych. Głównymi produktami, otrzymanymi z wydajnością ponad 80 % mas., są mieszaniny ciekłych węglowodorów ulegające destylacji w temp. do 360 °C, niezawierające związków aromatycznych i siarkowych. Udział składników nienasyconych w takich

mieszaninach wynosi ok. 45–55 % mas. [1–5]. Aby te ciekłe produkty rozkładu poliolefin mogły być komponentami paliw muszą jednak być poddane wodorowemu uszlachetnianiu obejmującemu hydorafinację i/lub hydrogenizację mającą na celu wysycenie składników nienasyconych i poprawę stabilności. Obecne normy dopuszczają zawartość składników nienasyconych w benzynach na poziomie nie wyższym niż 18 % obj. [6–11]. W olejach napędowych natomiast nie normuje się udziału węglowodorów nienasyconych, ale ich obecność może niekorzystnie wpływać na stabilność paliwa.

Celem przeprowadzonych badań było ustalenie optymalnych parametrów wodorowego uszlachetniania pro-

duktów pirolizy odpadowych poliolefin, pozwalających na możliwie maksymalne wysycenie nienasyconych składników.

W celu wysycenia związków nienasyconych obecnych w mieszaninach węglowodorowych można stosować procesy hydrowodorafinacji, lub, gdy mieszanina nie zawiera siarki, procesy hydrogenizacji. Opisywana seria badań obejmowała oba procesy.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Surowcami do badań były:

– Ciekłe produkty pirolizy wyselekcjonowanych odpadów z polietylenu i polipropylenu (OP I), prowadzonej w warunkach laboratoryjnych, w zestawie do destylacji. Jednorazowo procesowi poddawano 50–100 g odpadowego tworzywa.

– Ciekłe produkty pirolizy poliolefin pochodzących z odpadów komunalnych (OP II). Pirolizę prowadzono w beciśnieniowym reaktorze, do którego jednorazowo wsadził ok. 2000 g.

Aby uzyskać ilość surowca wystarczającą do przeprowadzenia procesów uszlachetniania, procesy pirolizy powtarzano kilkakrotnie. Uśrednioną charakterystykę ciekłych surowców przedstawiono w tabeli 1.

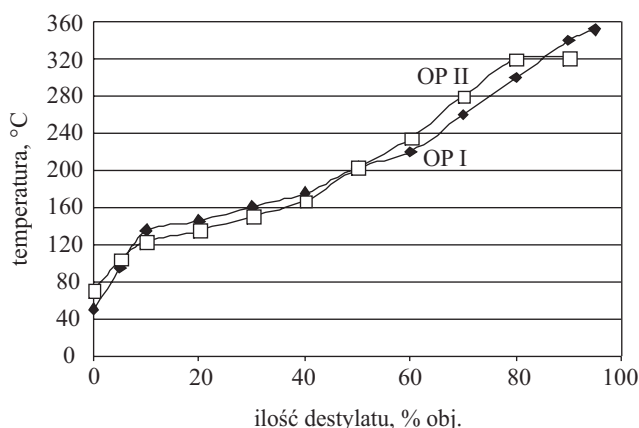
Tabela 1. Fizykochemiczne właściwości surowców OP I i OP II

Table 1. The physicochemical properties of OP I and OP II raw materials

Parametr	Jednostka	OP I	OP II
Gęstość (PN-66/C-04004)	g/cm <sup>3</sup>	0,76–0,79	0,8
Liczba jodowa, <i>LJ</i> , (PN-67/C-04068)	g J <sub>2</sub> /100 g	60–70	70–75
Masa molowa (PN-64/0530-02)	g/mol	180–187	145
Udział związków nienasyconych (PN-72/C-96026)	% mas.	42–51	40–45
Udział związków ulegających sulfonowaniu (PN-72/C-96026)	% mas.	40–55	50–55
Udział związków aromatycznych (PN-72/C-96026)	% mas.	brak	5–8
Zawartość siarki (PN-80/97087)	% mas.	ślady	ślady

Właściwości surowców pochodzących z obu źródeł są podobne. Zasadniczą różnicą jest obecność związków aromatycznych w OP II wynikająca z niedokładnej selekcji odpadów komunalnych, skutkującej udziałem w nich do 10 % mas. polistyrenu.

Obydwa surowce destylują w całości w temperaturze poniżej 360 °C i ich krzywe destylacyjne mają bardzo zbliżony przebieg (rys. 1). Połowa składników destyluje poniżej 200 °C i są to potencjalne komponenty benzyn, druga połowa to potencjalne komponenty olejów napędowych.



Rys. 1. Krzywe destylacji surowców

Fig. 1. The distillation curves of the raw materials

### Hydrowodorafinacja i hydrogenizacja

W procesach hydrowodorafinacji stosowano przemysłowy katalizator CoMo (G-3), a w procesach hydrogenizacji katalizator NiCr (Leuna Werke). Procesy wodorowego uszlachetniania surowców prowadzono w aparaturze laboratoryjnej Zwillingreaktor, system NAKI, typu OL-102, produkcji węgierskiej firmy FOK-GYEM. Aparatura przystosowana do pracy pod ciśnieniem 10 MPa i w temp. do 600 °C składała się z dwóch, pracujących niezależnie reaktorów przepływowych, o pojemności 0,2 dm<sup>3</sup>, ze stacjonarnym złożem katalizatora. Uwodorniany surowiec oraz wodór doprowadzany do reaktora współprądowo. Produkty schładzano za pomocą chłodnicy wodnej, a następnie kondensatora, w którym następował rozdział fazy ciekłej i gazu. Produkty uwodorniania odbierano ręcznie. Czynnikiem uwodorniającym był wodór, z wyjątkiem hydrogenizacji, gdzie w celach porównawczych, zastosowano mieszaninę gazową składem przypominającą gaz koksowniczy (H<sub>2</sub> – 52,3 % obj., CH<sub>4</sub> – 26,1 % obj., CO – 13,3 % obj., N<sub>2</sub> – 8,3 % obj.). Pozostałe parametry obu procesów przedstawiono w tabeli 2. Zużycie wodoru wynosiło ok. 130 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> surowca.

Tabela 2. Parametry procesów wodorowego uszlachetniania

Table 2. Hydrorefining process parameters

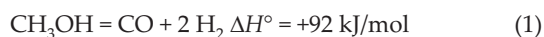
	Temperatura, °C	Ciśnienie MPa	Obciążenie masowe katalizatora, h <sup>-1</sup>
Hydrowodorafinacja	300–370	5–8	2–2,5
Hydrogenizacja	200–250	2	2–2,5

### Uszlachetnianie za pomocą metanolu

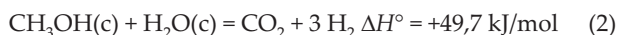
Szerokie stosowanie procesów wodorowych do uszlachetniania mieszanin węglowodorowych ogranicza wysoka cena wodoru. Dlatego właśnie próbowano zastąpić wodór gazem koksowniczym. W procesie uszla-

chetlenia można też wykorzystać rozpuszczalniki donorowodorowe. Wśród nich, obok związków hydroaromatycznych [12] wymienia się metanol. Korzystny stosunek liczby atomów wodoru do węgla w metanolu i brak wiązań węgiel–węgiel zmniejsza możliwość powstawania koksów podczas jego przerobu. Znane są cztery metody wytwarzania wodoru z metanolu:

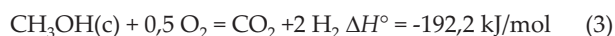
– rozkład



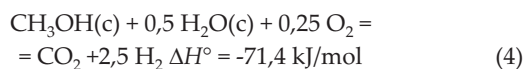
– reforming parowy



– częściowe utlenianie



– reforming autotermiczny



Wszystkie wymienione reakcje przebiegają w umiarkowanej temperaturze i w obecności katalizatorów z udziałem metali przejściowych (miedź i pallad). Najszersze zastosowanie znalazły katalizatory Cu/ZnO [13].

Próby uszlachetniania prowadzono w ciśnieniowym autoklawie pojemności 1 dm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mechaniczny system mieszający, a także urządzenia do pomiaru temperatury i ciśnienia. Stosunek objętościowy reagentów (surowca OP II i metanolu) wynosił 1:1. Po umieszczeniu mieszaniny reakcyjnej w autoklawie przedmuchiwano go argonem, a następnie szczelnie zamykano. Założona temperatura procesu wynosiła 340 °C. Uzyskiwane w trakcie procesu ciśnienie zależało od składu mieszaniny, jej objętości i było wynikiem prężności par mieszaniny w przemianach fazowych i chemicznych. W procesach uszlachetniania surowca OP II ciśnienie wzrastało do 12–15 MPa, a więc było dwukrotnie wyższe niż w poprzednio omawianych procesach. Po zakończeniu procesu autoklaw pozostawiano do całkowitego ostygnięcia do temperatury pokojowej. Po otwarciu pokrywy autoklawu uzyskaną ciekłą mieszaninę poddawano destylacji w celu usunięcia pozostałości metanolu.

## Metody badań

Efektywność hydrowyrafinacji i hydrogenizacji surowców OP I i OP II określano na podstawie zmniejszenia się udziału składników nienasyconych w produktach uszlachetniania.

– Zawartość związków nienasyconych (w % mas.) w produkcie obliczano na podstawie wartości liczby jodowej i średniej masy molowej, wg wzoru:

$$LJ \cdot M_{sr} / 254$$

gdzie: LJ – wartość liczby jodowej (w g J<sub>2</sub> na 100 g produktu), M<sub>sr</sub> – średnia masa molowa produktu (g/mol), 254 – masa molowa jodu (g/mol).

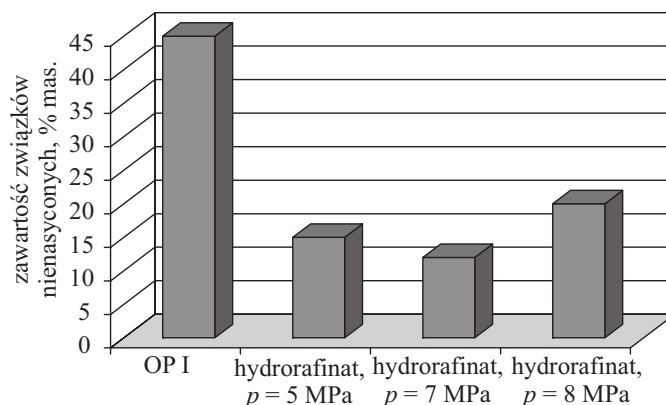
– Widma <sup>1</sup>H NMR rejestrowano za pomocą aparatu Varian Unity Inova 300 MHz wobec TMS jako wzorca i deuterowego chloroformu jako rozpuszczalnika.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

### Hydrowyrafinacja

Oceniano wpływ ciśnienia i temperatury na efektywność procesu wykorzystując wcześniejsze doświadczenie nabyte przy uszlachetnianiu produktów przetwórstwa węgla [14]. Założono, że hydrowyrafinacja nie powinna być prowadzona w temperaturze niższej niż 300 °C i pod ciśnieniem niższym niż 5 MPa.

Pierwszą serię badań obejmującą surowiec OP I realizowano w temp. 360 °C. Ciśnienie zmieniano w zakresie 5–8 MPa uzyskując produkty z wydajnością 80–87 % mas. Hydrowyrafinaty były jaśniejsze od surowców i pozbawione nieprzyjemnego zapachu. Udział związków nienasyconych wynosił w nich od 12 do 20 % mas., w zależności od ciśnienia, pod jakim prowadzony był proces (rys. 2).



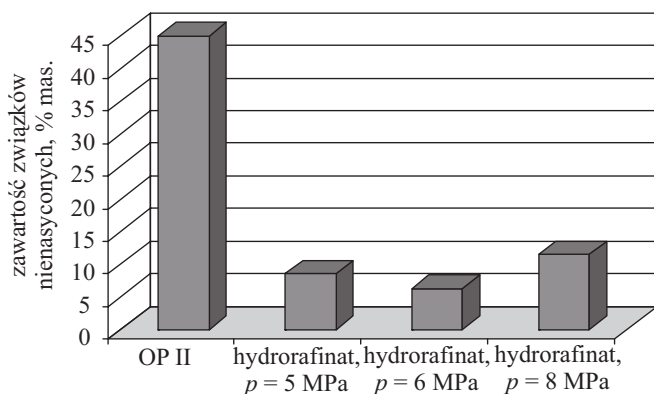
Rys. 2. Wpływ ciśnienia na zawartość związków nienasyconych w hydrowyrafinatach surowca OP I (T = 360 °C)

Fig. 2. The influence of pressure on the amount of unsaturated hydrocarbons in the products of the hydrowyrafination of OP I (process temperature 360 °C)

Jak widać najwyższy stopień wysycenia związków nienasyconych, wynoszący ok. 74 % mas., osiągnięto prowadząc proces pod ciśnieniem 7 MPa. Podwyższenie tego ciśnienia zmniejsza efektywność hydrowyrafinacji.

Podobną prawidłowość zaobserwowano w przypadku uszlachetniania surowca OP II. Procesy prowadzono tak jak w poprzedniej serii, w temp. 360 °C. Zastosowano ciśnienie 5 MPa, 6 MPa lub 8 MPa. Wyniki badań ilustruje rys. 3.

Analiza ciekłych produktów wykazała, że efektywność hydrowyrafinacji surowca OP II była większa niż surowca OP I. Zawartość związków nienasyconych w hydrowyrafinatach uzyskanych pod ciśnieniem 5 lub 6 MPa nie



Rys. 3. Wpływ ciśnienia na zawartość związków nienasyconych w hydrotrefinatach surowca OP II ( $T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

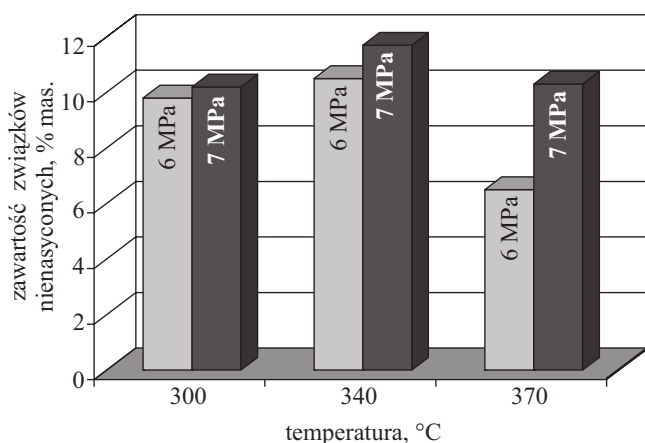
Fig. 3. The influence of pressure on the amount of unsaturated hydrocarbons in the products of the hydrorefining of OP II (process temperature  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

przekraczała 10 % mas., a więc stopień ich wysycenia wyniósł ponad 80 % mas.

W celu określenia wpływu temperatury na efektywność hydrotrefinacji przeprowadzono proces w dwóch seriach – pierwszą pod ciśnieniem 6 MPa, drugą – 7 MPa i w trzech wartościach temperatury – 300, 340 i 370 °C. Uszlachetnieniu poddano surowiec OP II. Otrzymywano produkty z wydajnością 80–95 % obj.

Zależność efektywności wysycenia składników nienasyconych od temperatury i ciśnienia przedstawiono na rys. 4.

Wyniki badań wskazują, że w warunkach zastosowanego ciśnienia efektywność hydrotrefinacji w niewielkim stopniu zależy od temperatury. Udział związków nienasyconych w pięciu z sześciu uzyskanych hydrotrefinatów był porównywalny i wynosił od ok. 10 do ok. 12 % mas. Jedynie w produkcie pochodzącym z procesu prowadzonego pod ciśnieniem 6 MPa i w temp. 370 °C stwierdzono



Rys. 4. Wpływ ciśnienia i temperatury na efektywność hydrotrefinacji surowca OP II

Fig. 4. The influence of temperature and pressure on efficiency in the hydrorefining of OP II

mniejszą zawartość związków nienasyconych (ok. 6 % mas.).

Dla potwierdzenia wyników wykonano analizę  $^1\text{H}$  NMR surowca oraz trzech hydrotrefinatów uzyskanych pod ciśnieniem 7 MPa i w różnej temperaturze.

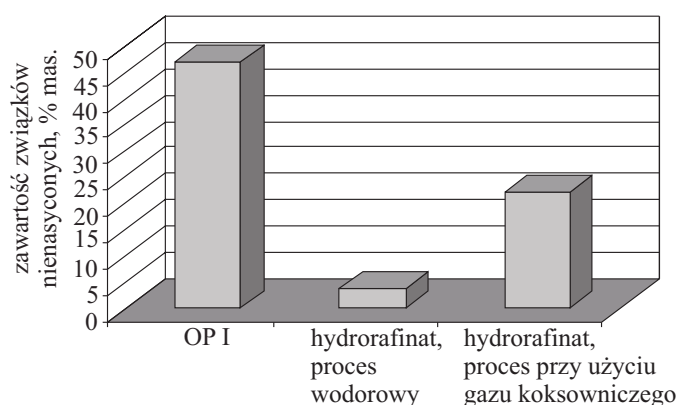
Na widmie  $^1\text{H}$  NMR surowca stwierdzono występowanie:

- sygnałów protonów w ugrupowaniach alifatycznych, w zakresie 0,5–2 ppm;
- sygnałów protonów w ugrupowaniach nienasyconych, w zakresie 4,5–6 ppm;
- sygnałów protonów w ugrupowaniach aromatycznych, w zakresie 6,5–7,4 ppm.

Widma hydrotrefinatów są bardzo do siebie podobne. Nie obserwuje się na nich sygnałów protonów struktur nienasyconych. Widoczne są intensywne sygnały protonów w ugrupowaniach alifatycznych i, nieznacznie słabsze niż na widmach surowca, sygnały protonów w połączeniach aromatycznych.

### Hydrogenizacja

Produkty ciekłe uzyskane z pirolizy odpadowych poliolefin nie zawierają heteroatomów, co jest istotne zwłaszcza w przypadku siarki. Dlatego też mogą być poddane bezpośrednio hydrogenizacji na katalizatorach niklowych (bardzo wrażliwych na siarkę). Wykonano dwie próby takiego uszlachetniania surowca OP I, przy czym w drugiej próbie wodór zastąpiono gazem koksowniczym.



Rys. 5. Porównanie efektywności hydrogenizacji surowca OP I wodorem i gazem koksowniczym

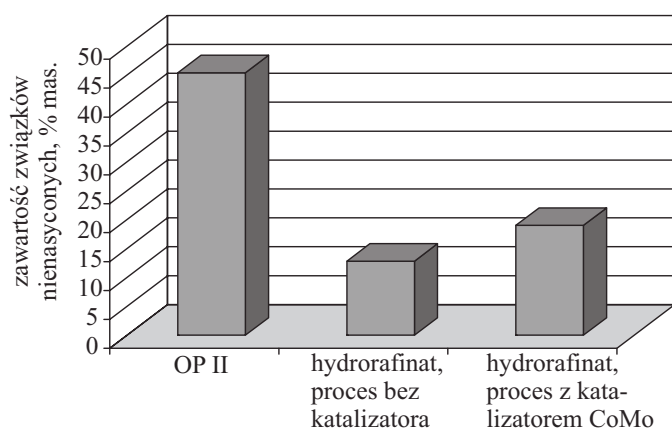
Fig. 5. Comparison of process efficiency in the hydrorefining of OP I with hydrogen and coke-oven gas

Proces hydrogenizacji wodorem prowadzono w łagodnych warunkach a mimo to jednak wysyceniu uległo ok. 90 % mas. zawartych w OP I związków nienasyconych (rys. 5). Gaz koksowniczy jest mniej efektywny. W hydrogenizacji pozostaje jeszcze blisko połowa związków nienasyconych.

## Uszlachetnianie za pomocą metanolu

Wykonano dwie próby uszlachetniania surowca OP II przy użyciu metanolu, pierwszą bez katalizatora, drugą zaś z jego udziałem.

Otrzymano produkty z wydajnością 79 % mas. w procesie bez katalizatora i 73 % mas. w procesie z udziałem katalizatora G-3 (CoMo) (rys. 6).



Rys. 6. Porównanie efektywności hydrowy rafinacji surowca OP II metanolem, w warunkach bezkatalizacyjnych i w obecności katalizatora CoMo

Fig. 6. Comparison of efficiency in the hydrorefining with methanol of OP II with and without CoMo catalyst

Porównanie wyników (por. rys. 3, 4 i 6) pozwala na stwierdzenie, że pomimo zastosowania w procesie uszlachetniania metanolem, ciśnienia wyższego niż w konwencjonalnym uszlachetnianiu wodorem, efektywność uwodornienia była nieco mniejsza. W konwencjonalnych procesach stopień wysycenia związków nienasyconych wynosi średnio ok. 80 %, podczas gdy w procesach przy użyciu metanolu 60–70 %. Jak widać na rys. 6 efektywniej przebiegał proces bez katalizatora.

## PODSUMOWANIE

Ciekłe produkty pirolizy odpadowych poliolefin są potencjalnymi komponentami bezsiarkowych paliw silnikowych. Wymaga to jednak ich wodorowego uszlachetniania wysycającego składniki nienasycone do poziomu dopuszczalnego, określonego przez normy (do 18 % obj.).

Hydrowy rafinację na katalizatorze CoMo korzystnie jest prowadzić pod ciśnieniem 6–7 MPa i w temp. 300 °C. W takich warunkach wysyceniu ulega ok. 80 % mas.

związków nienasyconych. Podwyższenie temperatury procesu nie wpływa na jego efektywność.

W bezpośredniej hydrogenizacji na katalizatorze NiCr założony stopień wysycenia składników nienasyconych w produktach pirolizy poliolefin można osiągnąć już w temp. 250 °C i pod ciśnieniem 2 MPa.

W procesach uszlachetnienia surowców gazowy wódor można zastąpić gazem koksowniczym lub metanolem, użytym jako rozpuszczalnik donorowodorowy. W przypadku gazu koksowniczego jest konieczne jego sprężenie do 3–4 MPa, w celu zwiększenia ciśnienia cząstkowego wodoru. Efektywność uszlachetniania metanolem była nieco mniejsza od uszlachetniania konwencjonalnego mimo to, że była prowadzona pod wyższym ciśnieniem. Wadą procesu z wykorzystaniem metanolu, oprócz tego, że jest periodyczny, jest konieczność mechanicznego, bądź destylacyjnego oddzielenia nieprzereagowanego rozpuszczalnika.

Przedstawione badania były częściowo finansowane ze środków na naukę, w ramach projektu zamawianego PBZ-MNiSW-5/3/2006.

## LITERATURA

- Lasota J., Musiański A., Mianowski A.: „Rozkład polipropylenu w obecności katalizatorów glinokrzemianowych”, Materiały II Kongresu Technologii Chemicznej, TEChem II, Wrocław 1998, t. II, str. 139.
- Tokarska A.: *Politechnika Koszalińska, Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska* 1999, **15**, 165.
- Tokarska A.: w [2] 2001, **20**, 217.
- Zgłosz. pat. P 363 780 (2003).
- Pat. pol. 195 034 (2007).
- Tokarska A.: w [2] 2003, **21**, 297.
- Mianowski A., Tokarska A.: *Chemik* 2005, **48**, 367.
- Mianowski A., Tokarska A.: *Przem. Chem.* 2005, **84**, 829.
- Mianowski A., Kałyniak P., Siudyga T.: „Diesel fuels from waste plastic”, „5th Identiplast 2005”, Bruksela, 18–20 kwietnia 2005 (dostępny w wersji elektronicznej).
- Pat. pol. 191 341 (2005).
- Pat. pol. 192 014 (2006).
- Szuba J., Michalik L.: „Paliwa ciekłe z węgla”, WNT, Warszawa 1992.
- Gołębiowski A., Borowiecki T.: „Wytwarzanie wodoru z metanolu — nowe katalizatory” w pracy zbiorowej „Czysta energia, produkty chemiczne i paliwa z węgla — ocena potencjału rozwojowego” (red. Borowiecki T., Kijeński J., Machnikowski J., Ściążko M.), IChPW, Zabrze 2008.
- Tokarska A., Lasota J.: *Karbo* 2003, **48**, 10.

Otrzymano 15 VII 2010 r.