

JERZY WALENDZIEWSKI

Politechnika Wrocławska

Wydział Chemiczny

Zakład Chemii i Technologii Paliw

ul. Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław

e-mail: jerzy.walendziewski@pwr.wroc.pl

Fracje węglowodorowe z krakingu termicznego odpadów poliolefinowych – otrzymywanie, uszlachetnianie i zastosowanie

Streszczenie — Przeprowadzono kraking mieszanych odpadów poliolefinowych, w różnych warunkach temperatury, ciśnienia i czasu, w instalacji przemysłowej lub laboratoryjnej. Produkty rozdzielono na frakcje benzynową i olejowe metodą destylacyjną, a następnie poddano je hydrowyafinacji. Wykazano, że zastosowanie w procesie krakingu łatwo dostępnego wodorotlenku wapnia znacznie zmniejsza zawartość chloru w ciekłych frakcjach węglowodorowych, a hydrowyafinacja jest dobrą metodą uszlachetniania zarówno frakcji benzynowych, jak i olejowych. Przetworzone w ten sposób produkty krakingu odpadów poliolefinowych mogą, w zależności od składu i właściwości, służyć jako komponenty paliw, do produkcji parafiny stałej lub oleju parafinowego.

Słowa kluczowe: kraking termiczny, poliolefiny, odchlorowywanie, hydrowyafinacja, paliwa, parafiny, właściwości.

HYDROCARBON FRACTIONS FROM THE THERMAL CRACKING OF POLYOLEFIN WASTES – SYNTHESIS, PURIFICATION AND APPLICATIONS

Summary — The cracking of polyolefin waste mixtures performed in industrial and laboratory scale installations under conditions of varying temperature, pressure and reaction time has been carried out. The obtained products were separated into gasoline and oil fractions and then hydrorefined. The results confirm that the application of the easily available calcium hydroxide significantly reduces the amount of chlorine in the liquid hydrocarbon fractions (Table 1) and that hydrorefining is an effective method for the purification of petrol and oil fractions (Tables 2 and 3). Depending on their composition and properties, the products obtained according to the presented method of cracking of polyolefin wastes can be applied as fuel components, raw materials for the production of solid and oil paraffin (Table 4–7).

Keywords: thermal cracking, polyolefins, dechlorination, hydrorefination, fuels, paraffins, properties.

Uzyskane w wyniku termicznej przeróbki (krakingu) odpadowych poliolefin produkty ciekłe i gazowe, zawierające prawie wyłącznie węglowodory, oraz stała pozostałość o wyglądzie węgla zanieczyszczonego związkami mineralnymi (popiół) mogą być wykorzystane jako paliwo — ciekłe, gazowe lub stałe. Bez wątplenia największą wartość ma ciekła frakcja węglowodorowa otrzymywana z wydajnością do 90 % mas. w stosunku do masy krakowanych poliolefin. Jej temperatura topnienia mieści się w granicach od poniżej $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aż do ponad $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, zatem określenie frakcja ciekła jest tu umowne, ponieważ niektóre produkty w temperaturze otoczenia wykazują charakter ciała stałego.

Właściwości fizykochemiczne wytwarzanych produktów są funkcją głównie składu użytego do krakingu surowca, tj. mieszaniny odpadowych poliolefin, oraz warun-

ków prowadzenia procesu, w tym zwłaszcza konstrukcji reaktora. Na przykład, w procesie krakingu odpadów polietylenu i polipropylenu w reaktorze obrotowym zakres temperatury wrzenia produktu to $25\text{--}340\text{ }^{\circ}\text{C}$, jego liczba bromowa zaś, wskazująca na dużą zawartość olefin, osiąga wartość powyżej $50\text{ g Br}_2/100\text{ g}$. Duży udział PE w surowcu skutkuje stosunkowo wysoką temperaturą krzepnięcia wytworzonych frakcji, natomiast wprowadzenie do krakowanego surowca większych ilości polipropylenu lub polistyrenu wpływa na znaczne obniżenie temperatury krzepnięcia otrzymywanych produktów krakingu [1]. Mała gęstość produktu wskazuje na dominującą w nim zawartość alkanów i alkenów. Zmiana warunków krakingu odpadów polietylenu, np. skrócenie czasu pobytu w strefie reakcji powoduje, że w uzyskanym produkcie spory udział mają frakcje ciężkich olejów parafinowych o mniejszej

(rzędu 18–30 % mas.), zawartości benzyn i większej zawartości frakcji węglowodorowych wrzących powyżej temp. 350 °C [2].

Buekens [3] wykazał, że w porównaniu z krakingiem termicznym w procesie krakingu katalitycznego prowadzonego w obecności katalizatora glinokrzemianowego w istotnym stopniu zwiększa się ilość węglowodorów rozgałęzionych (izomerów). W odpadach poliolefinowych zazwyczaj znajdują się domieszki innych tworzyw, w tym także zawierających chlor i azot, co jest rezultatem niezbyt dokładnej ich segregacji. Z tego względu w produktach krakingu odpadów mieszanych na ogół także stwierdza się obecność związków chloroorganicznych [4]. W dostępnych w handlu paliwach ciekłych ilość chloru powinna być jednak ograniczona, do ok. 20 ppm [5]. Związki chloroorganiczne, podobnie jak inne związki z udziałem heteroatomu w procesie hydrowyodróżnienia ulegają hydrowyodróżnieniu, w wyniku której można otrzymać produkty, praktycznie biorąc, pozbawione chloru. Problem jednak stanowi wydzielający się w procesie chlorowodór, związek niezwykle „agresywny”, powodujący przyspieszoną korozję aparatury hydrowyodróżnienia. Uzasadnione zatem jest prowadzenie krakingu odpadowych poliolefin w warunkach pozwalających na wytworzenie produktów zawierających jak najmniejsze ilości związków chloroorganicznych. Jedną z takich możliwości stanowi ich adsorpcja na różnego typu adsorbentach, m.in. tlenku lub wodorotlenku wapnia [6].

Wydzielone z ciekłych produktów krakingu frakcje węglowodorowe w zależności od zakresu temperatury wrzenia i składu węglowodorowego potencjalnie mogą znaleźć różne zastosowania. W niniejszej pracy wykazano możliwość uszlachetniania frakcji pochodzących z produktu krakingu oraz ich zastosowania jako składnika paliw lub produktów olejowych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Otrzymywanie węglowodorowych frakcji

Kraking mieszanych odpadów poliolefinowych prowadzono w różnych warunkach, w instalacji przemysłowej lub w reaktorze stalowym z mieszadłem o pojemności roboczej ok. 3 dm³. Odpady odpowiednio rozdrabniano, ładowano do reaktora w sposób ciągły (instalacja przemysłowa) lub okresowy (w laboratorium). Odchlorowanie produktów krakingu w obecności sorbentów wykonano w retorcie szklanej. Ciekły produkt krakingu rozdzielano na frakcje: benzynową i olejową metodą destylacyjną.

Metody badań

– Liczbę bromową, charakteryzującą zawartość olefin w produktach ciekłych, określano metodą potencjometryczną wg ASTM D 1491-60 (1971).

– Gęstość oznaczano zgodnie z EN ISO 3675.

– Lepkość kinematyczną oceniano wg PN-EN ISO 3104:2006.

– Pomiaru temperatury płynięcia (*pour point*) dokonywano wg ASTM D 97.

– Chlor w ciekłych produktach krakingu oznaczano metodą fluorescencji rentgenowskiej za pomocą aparatu ED 2000 OXFORD.

– Zawartość węglowodorów aromatycznych, olefin i węglowodorów parafinowych w produktach krakingu badano metodą ¹H NMR. Widmo rejestrowano spektrometrem Bruker Avance 300 MHz FTNMR.

– Badania hydrowyodróżnienia frakcji węglowodorowych w obecności katalizatorów platynowych, palladowych lub niklowych prowadzono w aparaturze przepływowej (50 cm³ katalizatora). Oceniano stopień uwodornienia olefin i hydrowyodróżnienia związków chloroorganicznych realizowanej w celu zmniejszenia zawartości chloru.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Odchlorowane produkty krakingu na sorbentach

Skuteczną metodą ograniczającą tworzenie związków zawierających chlor, już w trakcie procesu krakingu, lub sposobem ich usuwania jest zwiększenie konwersji surowca polimerowego, np. w wyniku przedłużenia czasu kontaktu lub pobytu w strefie reakcji. Efektem tego jest jednak wzrost ilości powstających frakcji benzynowych, stosowanych w mniejszym (ograniczonym) stopniu w porównaniu z zastosowaniami frakcji olejowej.

T a b e l a 1. Wpływ rodzaju i ilości katalizatora stosowanego w reakcji krakingu na zawartość chloru w ciekłym produkcie krakingu

T a b l e 1. Influence of catalyst type and amount on the chlorine content in the liquid products

Próba	Zawartość PVC (chloru) w surowcu % mas.	Udział sorbenta % mas.	Wydajność produktu ciekłego i koks % mas.	Wydajność gazu % mas.	Zawartość chloru ppm
0.1	1 (0,568)	—	95,80	4,20	920
0.2	2 (1,136)	—	95,90	4,10	1455
1.1	1	0,5 Ca(OH) ₂	96,20	3,80	244
1.2	1	0,5 CaO	95,80	4,20	543
2.1	1	1,0 Ca(OH) ₂	96,10	3,90	181
2.2	1	1,0 CaO	96,05	3,95	383
3.1	1	2,0 Ca(OH) ₂	96,25	3,75	100
3.2	1	2,0 CaO	96,05	3,95	316
4.1	2	0,5 Ca(OH) ₂	95,10	4,90	789
4.2	2	0,5 CaO	95,15	4,85	1120
5.1	2	1,0 Ca(OH) ₂	95,30	4,70	488
5.2	2	1,0 CaO	95,65	4,35	928
6.1	2	2,0 Ca(OH) ₂	96,05	3,95	305
6.2	2	2,0 CaO	95,65	4,35	645

Dobrym, najbardziej efektywnym rozwiązaniem jest użycie katalizatorów hydrogenolizy związków organicznych, np. tlenków metali ziem alkalicznych. W tabeli 1 przedstawiono zależność zawartości chloru w ciekłych produktach krakingu czystego polietylenu z dodatkiem 1 % lub 2 % poli(chlorku winylu), od rodzaju i ilości użytego katalizatora [7].

Kraking termiczny bez dodatku sorbenta powoduje znaczny rozkład związków chloroorganicznych z wydzieleniem chlorowodoru. Z surowca do krakingu zawierającego ponad 5680 ppm (próba 0-1) chloru otrzymano produkt ciekły z udziałem 920 ppm chloru. Zastosowanie katalizatora (sorbenta) $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ w ilości 2 % mas. w stosunku do wsadu umożliwia zmniejszenie zawartości chloru w produkcie ciekłym do ok. 100 ppm (próba 3.1).

T a b e l a 2. Właściwości produktów hydrotorafinacji frakcji olejowej wydzielonej z ciekłego produktu krakingu polipropylenu*)

T a b l e 2. Properties of the products obtained in the hydrotorafining of the oil fraction separated from polypropylene cracking liquid products

Właściwość	Surowiec	Temperatura procesu, °C	Katalizator	
			0,5 % Pt/ γ - Al_2O_3	10 % Ni- Al_2O_3
Gęstość, g/cm ³	0,792–0,830		0,780–0,828	0,780–0,828
Zawartość chloru, ppm	145	280	12	32
		320	8	17
		340	5	15
		360	5	14
Liczba bromowa, g Br ₂ /100 g	15,8–35,8		0,15–0,25	0,17–0,55

*) Parametry procesu: temp. 280–360 °C, ciśnienie 2 MPa, szybkość objętościowa surowca LHSV = 2 l/h. Surowiec z krakingu odpadów poliolefinowych w instalacji przemysłowej.

Produkty krakingu odpadów poliolefinowych w instalacji przemysłowej zawierały z reguły mniejsze ilości chloru niż podane w tabeli 1, mieszczące się w przedziale 100–250 ppm. Dalsze zmniejszenie udziału chloru jest możliwe w procesie hydrotorafinacji frakcji, np. ze 145 ppm w produkcie krakingu do 5–15 w produkcie hydrotorafinacji (tabela 2).

Właściwości lekkich frakcji węglowodorowych (benzynowych)

Frakcje benzynowe wrzą w zakresie temperatury 25–180 (200 °C), frakcje benzynowe pochodzące z krakingu poliolefin zawierają węglowodory parafinowe, olefinowe i stosunkowo niewielkie ilości węglowodorów

aromatycznych. Największy udział olefin stwierdza się w benzynach z krakingu polietylenu, najmniejszy zaś w benzynach z krakingu polistyrenu (ok. 6 g Br₂/100 g). Zastosowanie lekkich frakcji krakingowych do komponowania benzyn powinno być poprzedzone ich hydrotorafinacją, albowiem nawet po tym procesie zawartość chloru w produkcie może osiągać wartość 10–30 ppm [8] (tabela 3).

T a b e l a 3. Właściwości hydrotorafinatów benzyn z krakingu polipropylenu, w obecności katalizatora platynowego

T a b l e 3. Properties of products obtained in the hydrotorafining of petrol obtained in the cracking of polypropylene over platinum catalyst

Właściwość	Próba					
	320/30	320/50	340/30	340/50	360/30	360/50
Gęstość w 20 °C, g/cm ³	0,718	0,720	0,727	0,727	0,722	0,716
Zawartość chloru, ppm	22	14	12	10	9	9
Liczba bromowa, g Br ₂ /100 g	1,32	1,51	1,42	1,11	1,31	0,73

Zastosowanie krakingowych frakcji olejowych do produkcji olejów opałowych

Otrzymywane w procesie krakingu frakcje olejowe o temperaturze wrzenia z przedziału 180–350 °C, lub pozostałości po oddestylowaniu benzyny o $T_w > 180$ °C mogą być wykorzystywane do produkcji komponentów paliw silnikowych lub opałowych. Zasadniczą przeszkodą w bezpośrednim (tj. bez hydrotorafinacji) użyciu tych frakcji są ich niekorzystne właściwości fizykochemiczne, mianowicie stosunkowo wysoka temperatura krzepnięcia i spora zawartość węglowodorów nienasyconych, powodujących niestabilność produktu w trakcie przechowywania. Frakcje olejowe z krakingu mogą być stosowane do komponowania paliwa z komponentami rafineryjnymi. Określono zatem wpływ dodatku do handlowego oleju opałowego frakcji pochodzących z krakingu odpadów poliolefin na właściwości otrzymywanego paliwa.

Z mieszanych odpadów poliolefinowych przetworzonych w procesie krakingu termicznego uzyskano dwa produkty o temperaturze wrzenia zbliżonej do T_w oleju opałowego – pierwszy destylat wrzący w temp. 180–350 °C (Dest.) oraz drugi – wrzący powyżej 180 °C (po oddzieleniu frakcji benzynowej, Poz.). Otrzymane frakcje zmieszano z lekkim olejem opałowym „Ekoterm Plus” w stosunku masowym (20:80) i (40:60). Na drugim etapie wprowadzono do badanych mieszanin inhibitory utlenienia w celu określenia wpływu ich dodatku na stabilność mieszanek. Na trzecim etapie określono zmiany barwy (wywołane obecnością powstających w pierwszej fazie starzenia barwnych żywic) frakcji wrzącej w zakre-

Tabela 4. Wpływ dodatku frakcji olejowej z krakingu poliolefin na właściwości oleju opałowego klasy „Ekoterm”**T a b l e 4.** Influence of the addition of oil fraction from the polyolefin cracking on the properties of the furnace oil “Ekoterm”

Próbka	Skład próbki	Gęstość kg/dm ³	Temperatura zapłonu, °C	Temperatura płynięcia, °C	Liczba bromowa g Br ₂ /100 g	Lepkość kinema- tyczna w 40 °C, cSt
A	Ekoterm (E)	0,827	66	-27,0	1,37	2,08
B	E + 20 % Dest.	0,819	68	-9,0	14,99	1,96
C	E + 40 % Dest.	0,812	70	-7,0	26,17	1,97
D	E + 20 % Poz.	0,831	81	12,5	9,74	4,36
E	E + 40 % Poz.	0,827	79	34,0	18,03	n.d.

sie temp. 180–350 °C z dodatkiem dwóch różnych inhibitorów utlenienia.

Pomiaru absorpcji próbek w zakresie światła widzialnego 380–680 nm dokonywano w okresie 4 tygodni.

Tabela 5. Wpływ dodatku frakcji oleju krakingowego i inhibitorów utlenienia na wybrane właściwości oleju opałowego „Ekoterm”**T a b l e 5.** Influence of the addition of oil fraction from the polyolefin cracking and oxidation inhibitors on the properties of the furnace oil “Ekoterm”

	Liczba bromowa g Br ₂ /100 (LB)		ΔLB	Ilość osadów w teście stabilności (C), g/m ³
	przed	po stabilizacji		
A	1,45		1,45	6,851
B	13,59	12,43	1,16	7,325
C	25,71	23,70	2,01	9,38
B-ia (B + inhibitor aminowy)	13,66	13,53	0,13	6,099
C-ia (C + inhibitor aminowy)	25,07	24,60	0,47	6,223
B-ip (B + pochodna pirokatechiny)	12,80	12,43	0,37	6,099
C-ip (C + pochodna pirokatechiny)	24,34	23,97	0,37	6,114

Dane przedstawione w tabeli 4 wskazują, że dodatek frakcji olejowej z krakingu poliolefin do oleju opałowego „Ekoterm” powoduje wyraźne zwiększenie jego temperatury płynięcia oraz liczby bromowej. Temperatura zapłonu i lepkość nie uległy istotnym zmianom. W warunkach badań stabilności frakcji olejowych tworzą się żywice a jednocześnie maleje liczba bromowa produktu (tabela 5). Jak widać jest możliwe zwiększenie stabilności oksydacyjnej paliw kotłowych z udziałem frakcji krakingowej w wyniku dodania inhibitorów utlenienia. Świadczy o tym mniejsza ilość osadów powstających w warunkach standardowych w próbkach paliw B i C, po wprowadzeniu inhibitorów i odpowiednia mniejsza różnica liczby bromowej (ΔLB).

Zastosowanie frakcji olejowych do produkcji parafiny i olejów parafinowych

Parafina to mieszanina węglowodorów parafinowych wydzielana z ciężkich frakcji naftowych lub pozostałości po destylacji ropy naftowej, o temperaturze wrzenia przekraczającej 350 °C. Parafina może także być wytworzona z produktu krakingu poliolefin z dominującą zawartością polietylenu jako surowca. Z powodu dużej zawartości węglowodorów parafinowych w produkcie krakingu mieszaniny poliolefin jest on ciałem stałym. W zależności od składu wyróżnia się: parafinę miękką o temperaturze topnienia 45–50 °C oraz parafinę twardą o temperaturze topnienia 60 °C.

Według Aguado i współr. [9] głównym produktem krakingu polietylenu przebiegającego w zakresie temperatury 400–500 °C są olefiny (ponad 50 %), izoparafiny (ok. 20 %), resztę stanowią parafiny, cykloparafiny i aromaty. W warunkach procesu, w temperaturze do ok. 500 °C nie stwierdzono tworzenia się węglowodorów aromatycznych, wysokowrząca frakcja węglowodorowa z krakingu poliolefin z dużym udziałem polietylenu jest zatem dobrym surowcem do produkcji parafiny, gdyż nie zawiera węglowodorów aromatycznych i siarki. Z wydzielonej frakcji o odpowiedniej temperaturze wrzenia poddanej procesowi hydrrafinacji w celu uwodornienia węglowodorów nienasyconych (kraking polietylenu w reaktorze o obj. 3 dm³, w Zakładzie Chemii i Technologii Paliw Politechniki Wrocławskiej) wytworzono ponad 85 % frakcji ciekłej, w tym ok. 30 % frakcji benzenowej ($T_w < 200$ °C) oraz 10 % wysokowrzącej ($T_w > 350$ °C) frakcji olejowej.

Badania hydrrafinacji frakcji parafinowej wrzącej powyżej 200 °C wykonano w reaktorze przepływowym (50 cm³ katalizatora), w obecności katalizatora niklowego (10 % Ni/Al₂O₃) w temp. przekraczającej 300 °C. Właściwości otrzymanych parafin przedstawiono w tabeli 6. Analiza ¹H NMR uzyskanych produktów wykazała śladową zawartość węglowodorów aromatycznych i olefinowych, głównym składnikiem były węglowodory parafinowe i w mniejszym stopniu izoparafinowe.

Jak widać jest możliwe otrzymanie wysokiej jakości parafiny z odpadowych poliolefin, warunkiem jest wytworzenie odpowiedniej ilości frakcji parafinowo-olefinowej o wysokiej temperaturze wrzenia (przekracza-

jącej 350 °C) i poddanie jej procesowi hydrowy rafinacji. W porównaniu z aktualnie stosowanymi, handlowymi metodami produkcji parafiny zaletę tego procesu stanowi brak operacji usuwania niepożądanych węglowodorów aromatycznych.

T a b e l a 6. Wybrane właściwości parafin otrzymanych z frakcji olejowej produktu krakingu polietylenu

T a b l e 6. Selected properties of paraffins obtained from the oil fraction of polyethylene cracking products

Właściwość	Temperatura procesu, °C		
	240	280	320
Gęstość w temp. 60 °C, dg/dm ³	0,778	0,786	0,783
Lepkość w temp. 60 °C, cSt	5,68	6,20	5,16
Liczba bromowa, g Br ₂ /100 g	1,22	1,17	0,99
Temperatura płynięcia, °C	50	50	49
Zawartość chloru, ppm	12	11	6
Zawartość siarki, ppm	45	23	22

Produkty krakingu polipropylenu (PP) charakteryzują się zupełnie odmiennymi właściwościami niż olejowe produkty krakingu polietylenu. Z krakingu PP uzyskuje się głównie węglowodory parafinowe rozgałęzione, co powoduje, że temperatura krzepnięcia i/lub płynięcia produktów jest bardzo niska i sięga wartości poniżej -30 °C. Z tego względu frakcje olejowe z krakingu PP mogą być surowcem do produkcji olejów parafinowych o dużej czystości, określanymi mianem olejów białych. Są to bezbarwne, bezwonne, parafinowe oleje mineralne (w tym także o czystości medycznej) niezawierające policyklicznych węglowodorów aromatycznych. Spełniają one wymagania farmakopei amerykańskiej i europejskiej. Oleje białe mogą być wykorzystywane jako środki smarne w przemyśle spożywczym lub jako oleje medyczne. Przykładem jest tu Lytol, produkt znanej w tej dziedzinie firmy Sonneborn. Podstawowe wymagania jakościowe, jakie muszą spełniać te produkty to brak w składzie węglowodorów aromatycznych i parafiny stałej, obojętność chemiczna, temperatura płynięcia poniżej 3 °C, gęstość 0,81–0,83 kg/dm³, brak zapachu i smaku oraz temperatura zapłonu min. 110 °C. Dla porównania, w tabeli 7 przedstawiono właściwości oleju parafinowego wytworzonego z produktu krakingu odpadowego polipropylenu. Z krakatu wydzielono frakcję olejową o temperaturze wrzenia powyżej 200 °C, którą poddano następnie hydrowy rafinacji na katalizatorze platynowym w zakresie temperatury 220–280 °C i pod ciśnieniem 5 MPa, w aparaturze przepływowej (50 cm³ katalizatora).

Badania analityczne otrzymanych produktów hydrowy rafinacji wykazały obecność śladowych ilości chloru i siarki (poniżej 10 ppm), natomiast analiza widm ¹H NMR (rys. 1) wykazała obecność w produkcie hydrowy rafinacji dominującej ilości węglowodorów parafinowych o dużym stopniu rozgałęzienia (A, silny sygnał grup CH₃),

a potwierdzeniem tego jest niska (-30 °C) temperatura płynięcia. Dość słabe sygnały B, C, D, wskazują na mniejszy udział grup CH₂, charakterystycznych dla węglowodorów parafinowych. Sygnał w obszarze L wskazuje także na obecność śladowych ilości węglowodorów aromatycznych.

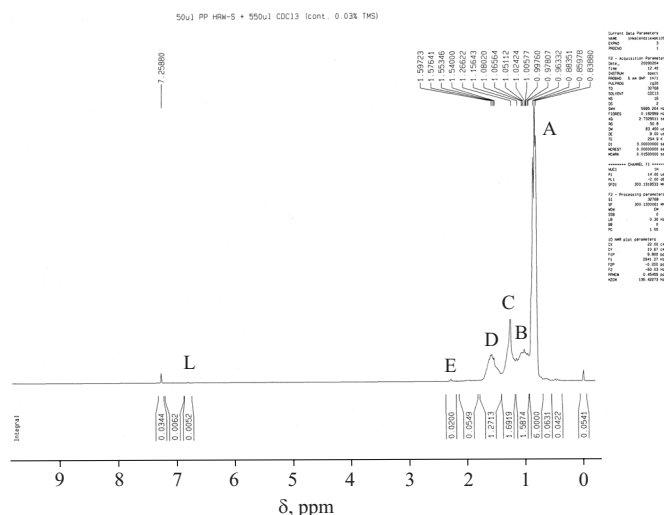
T a b e l a 7. Fizykochemiczne właściwości produktów hydrowy rafinacji frakcji olejowej z krakingu odpadowego polipropylenu*)

T a b l e 7. Physicochemical properties of the products of hydrowy refining of the oil fraction from the cracking of waste polypropylene

Właściwość	Temperatura procesu, °C		
	220	250	280
Gęstość w 20 °C, kg/dm ³	0,795	0,795	0,795
Lepkość kinematyczna w 40 °C, cSt	3,39	3,47	3,60
Temperatura płynięcia, °C	-36	-35	-32
Liczba bromowa, g Br ₂ /100 g	1,22	1,17	0,99

*) Katalizator 0,5 % mas. Pt-Al₂O₃, ciśnienie H₂ 5 MPa, stosunek H₂/surowiec = 300 Nm³/m³.

Liczba bromowa, ok. 1 g Br₂/100 g, wskazuje na niewielką zawartość olefin w produkcie hydrowy rafinacji. Celowe zatem wydaje się, zastosowanie nieco ostrzejszych



Rys. 1. Widmo ¹H NMR ciekłej frakcji parafinowej z krakingu polipropylenu

Fig. 1. ¹H NMR spectrum of the liquid paraffin fraction from the cracking of polypropylene

parametrów procesu hydrowy rafinacji. Tak wytworzona frakcja oleju parafinowego stanowi świetny komponent oleju napędowego, o niskiej temperaturze zarówno mętnienia, jak i krzepnięcia oraz wysokim, sięgającym wartości 80, indeksem cetanowym.

WNIOSKI

– Zastosowanie w procesie krakingu odpadowych poliolefin alkalicznych sorbentów, np. łatwo dostępnego wodorotlenku wapnia, wpływa na znaczne zmniejszenie zawartości chloru w ciekłych frakcjach węglowodorowych, korzystne ze względu na ich wykorzystanie jako komponentów paliw, benzyn i olejów opałowych lub napędowych.

– Hydrorafinacja stanowi dobrą metodę uszlachetniania frakcji węglowodorowych, zarówno benzynowych, jak i olejowych umożliwiającą użycie ich do komponowania paliw oraz produkcji parafiny stałej lub oleju parafinowego.

– Uzyskane frakcje olejowe z krakingu poliolefin można też wykorzystać nawet bez hydrorafinacji w postaci 15–20 % mas. dodatku do rafineryjnych komponentów olejów opałowych.

Praca wykonana w ramach PBZ-MNiSW-5/3/2006.

LITERATURA

1. Walendziewski J.: *Fuel Process. Technol.* 2005, **86**, 1265.
2. Ng S. H., Seoud H., Stanciulescu M., Sugimoto Y.: *Energy Fuels* 1995, **9**, 735.
3. Buekens A. G., Huang H.: *Resour. Conserv. Recyc.* 1998, **23**, 163.
4. Walendziewski J.: *Fuel* 2002, **81**, 473.
5. Buekens A. G., Schoeters J. G.: *Macromol. Symp.* 1998, **135**, 63.
6. Buekens A. G.: w pracy zbiorowej „Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics” (red. Schiers J., Kaminsky W.), J. Wiley and Sons, Ltd., The Atrium, Southern Gate, Chichester West Sussex PO198SQ, UK, 2006, str. 3.
7. Walendziewski J.: Raport z realizacji projektu „Gospodarka i rozwój technicznego wykorzystania odpadów z tworzyw polimerowych w Polsce”, Zadanie 2.2. „Uszlachetnianie i zastosowanie produktów krakingu odpadowych poliolefin”, Etap 2.2.1. „Badania usuwania chloru z produktów krakingu odpadowych poliolefin”, Wrocław 2008.
8. Walendziewski J.: w [7], Etap 2.2.2. „Hydrorafinacja produktu ciekłego, frakcji benzynowej i frakcji olejowych w obecności katalizatorów metalicznych”, Wrocław 2009.
9. Aguado J., Serrano D. P., Escola J. M., Garagorri E.: *Catal. Today* 2002, **75**, 257.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską
w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

**Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
„Blachownia”**

zaprasza na

VI TARGI WIEDZY TECHNOLOGICZNEJ

realizowane w ramach projektu

Platforma Innowacji Technologicznej Regionu Opolszczyzny III

które odbędą się w dniach
14–15 października 2010 r.
w Hotelu „Mercure” w Opolu

Targi Wiedzy mają na celu rozwój współpracy i tworzenie sieci wymiany informacji między sferą nauki i przedsiębiorstwami w zakresie innowacji i technologii, z uwzględnieniem następujących branż: chemicznej, przeróbki węgla i ropy, farb i lakierów, przetwórstwa tworzyw sztucznych i energetyki.

- Planowana tematyka seminarium Targów obejmuje:
 - innowacyjne technologie
 - produkty nowej generacji
 - rozwiązania proekologiczne
 - współpracę badawczo-wdrożeniową
 - wyniki prowadzonych prac badawczych
- Oferty
- Stoiska firmowe

Zainteresowani udziałem w Targach proszeni są o zgłoszenie się do dnia 20.09.2010 r.

Deklaracje udziału prosimy przysyłać na e-mail:
biuro@pitro.pl lub fax.: 77/487 34 48

Więcej informacji na <http://pitro.pl>

tel.: 77 / 487 36 41, fax.: 77 / 487 34 48
e-mail: biuro@pitro.pl