

Recykling termiczno-katalityczny poliolefin i polistyrenu

Janusz Sokółowski, Marek Marczewski, Gabriel Rokicki
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

Wstęp

Przetwarzanie surowców wtórnych (tzw. *recykling*) należy do grupy technologii pozwalających zagospodarować gromadzące się odpady zarówno poprodukcyjne, jak i wywodzące się ze zużytych produktów rynkowych. W szczególnym przypadku odpadów z niektórych tworzyw sztucznych recykling polega na przetworzeniu ich w komponenty do paliw (benzyna, olej napędowy), oleju opałowego czy też na uzyskaniu z nich surowców chemicznych. Do tego celu można wykorzystać konwencjonalne technologie stosowane od lat w przemyśle rafineryjnym jak: kraming termiczny (piroliza), kraming katalityczny (FCC) czy hydrokraming. Najczęściej stosowaną metodą (w przypadku odpadów z poliolefin) jest kraming termiczny. Firmy BASF, Fuji Tech. Conrad., Hamburg Pyrolysis i BP opracowały technologie pirolizy w złożu fluidalnym¹. Wadą tej metody jest z jednej strony konieczność stosowania wysokich temperatur (zazwyczaj wyższych od 500°C) oraz duża ilość produktów przemiany, które wymagają dalszych etapów przetwarzania aby mogły znaleźć zastosowanie (np. jako komponenty do paliw). Z drugiej strony piroliza odpadów jest procesem technologicznie mało skomplikowanym.

Konkurencyjną metodą w stosunku do pirolizy jest kraming katalityczny. Pozwala on, w pewnych granicach, kontrolować zarówno wydajność jak i dystrybucję produktów degradacji polimerów, a także obniżyć temperaturę procesu. W typowym kramingu katalitycznym z zastosowaniem przemysłowych katalizatorów prowadzonym w reaktorze fluidalnym, w zakresie temperatur 450-515°C, polietylen ulega przemianie w węglowodory gazowe (wydajność 40-50 %) i ciekłe (wydajność 30-40 %) ².

Procesy zarówno pirolizy, pirolizy z udziałem katalizatorów czy też kramingu katalitycznego polimerów przebiegają z wytworzeniem frakcji węglowodorowych bogatych w olefiny i związki aromatyczne. Ich ilość można ograniczyć przeprowadzając degradację polimerów w procesie hydrokramingu. W obecności katalizatorów uwodornienia ograniczona była ilość olefin w ciekłych produktach reakcji, których wydajność wahała się w granicach od 65 do 95 %. Optymalna temperatura procesu, przy której uzyskano największą wydajność ciężkiej benzyny wynosiła 425°C.

Innym wariantem przerobu odpadów polimerowych jest dodawanie ich do ciężkiego oleju próżniowego i poddawanie takiej mieszaniny hydrokramingowi ^{3,4}.

Należy wspomnieć o jeszcze jednym aspekcie tego zagadnienia. Otóż analiza danych literaturowych wskazuje, że frakcje ciekłe otrzymane dowolną metodą degradacji polimerów nie będą nadawały się bezpośrednio do zastosowania ani jako paliwo czy jako komponent do paliw. Zawierają one bowiem zbyt wiele zanieczyszczeń wniesionych przez dodatki jakie występują w handlowych produktach polimerowych. Muszą więc one zostać poddane procesom hydrorafinacji, hydrokramingu a następnie destylacji. W taki sposób można uzyskać z odpadów frakcję benzynową z wydajnością od 46 do 53 % ⁵.

¹ Metecan H., Ozkan A.R., Iskr R., Yanik J., Saglam M., Yuskel M., Fuel, 2005, **84**, 619.

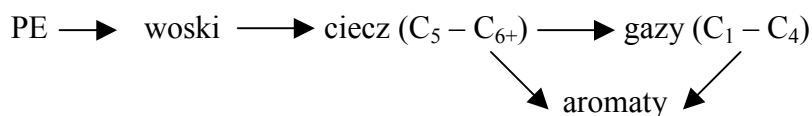
² Mertinkat J., Kirsten A., Predel M., Kaminsky W., J. Anal. Appl. Pyrolysis, 1999, **49**, 87.

³ Karayildirim T., Yanik J., Ucar S., Saglam M., Yuksel M., Fuel Process Technol., 2001, **73**, 23.

⁴ Ucar S., Karagoz S., Karayildirim T., Yanik J., J. Polym. Deg. Stab., 2002, **75**, 161.

⁵ Joo H.S., Guin J.A., Fuel Process. Technol., 1988, **57**, 25.

Istotne informacje dotyczące degradacji polietylenu zawiera praca Takume i wsp.⁶. Przedstawiono w niej schemat przemian jakim ulega polietylen w obecności zeolitu HZSM-5 oraz gallosilikalitu w temperaturze 525°C.



Wynika z niego, że pierwotnym produktem rozpadu polietylenu są stałe woski, które ulegają dalszej degradacji tworząc frakcje ciekłe. Z wydłużeniem czasu kontaktu rośnie aromatyczny charakter tej frakcji jako, że lekkie alkeny (ostateczny produkt rozpadu) ulegają reakcji alkilowania ze związkami aromatycznymi powodując przyrost wydajności ciekłych węglowodorów.

Biorąc za punkt wyjścia przedstawione powyżej informacje zaproponowano racjonalny sposób przetwarzania odpadów polimerowych we frakcje ciekłe mogące służyć jako komponenty do paliw silnikowych. W proponowanej technologii uwzględniono następujące rozwiązania:

- Zastosowanie reaktora fluidalnego pozwalającego na wprowadzanie do środowiska reakcji zarówno inertów (pełniących rolę obojętnych nośników ciepła), jak i katalizatorów (w praktycznie dowolnych proporcjach). Takie rozwiązanie zapewnia także w pełni izotermiczne warunki procesu eliminując możliwości lokalnego przegrzewania się wsadu w reaktorze. Pozwala ono także na ciągle prowadzenie procesu.
- Stworzenie warunków, w których następuje termiczna depolimeryzacja styrenu, tak aby w układzie reakcyjnym znajdowały się proste związki aromatyczne zdolne do reakcji z olefinami. Temperatura procesu powinna być wyższa od 410°C.
- Zastosowanie jako surowca mieszanin polietylenu i polistyrenu, tak by w układzie reakcyjnym znajdowały się związki mogące rozpadać się do olefin (polietylen) i do aromatów (polistyren). Temperatura procesu powinna być wyższa od 450°C.

W ramach niniejszej pracy opracowano koncepcję i wykonano wielkolaboratoryjną aparaturę do badań nad wykorzystaniem odpadów polietylenu i polistyrenu do wytwarzania ciekłych frakcji węglowodorów alkilowo-aromatycznych, które mogą być użyte jako komponenty paliw lub jako wartościowe surowce chemiczne.

Koncepcja proponowanego rozwiązania

- Wykorzystanie zjawiska termiczno-katalitycznej degradacji, jakiej ulegają poliolefiny i depolimeryzacji polistyrenu w zakresie temperatur 300-550°C,
- jednoczesna przemiana mieszaniny polietylenu i polistyrenu,
- zastosowanie katalizatorów takich jak: glinokrzemiany, zeolity, układy typu tlenkowego,
- zbudowanie układu badawczego złożonego z reaktora fluidalnego i szeregu odbieralników produktów rozpadu surowców.

Opis stanowiska badawczego:

Elementy instalacji:

- a) reaktor fluidalny,
- b) ciągi gazów: główny i poboczny azotu oraz ciąg powietrza,
- c) oporowe obwody elektryczne,

⁶ Takuma K., Uemichi Y., Ayame A., Appl. Catal. A: General, 2000, **192**, 273.

- d) układ kontrolno-pomiarowy składający się z trzech termopar wraz z miernikami temperatury,
- e) ciąg gazów poreakcyjnych.

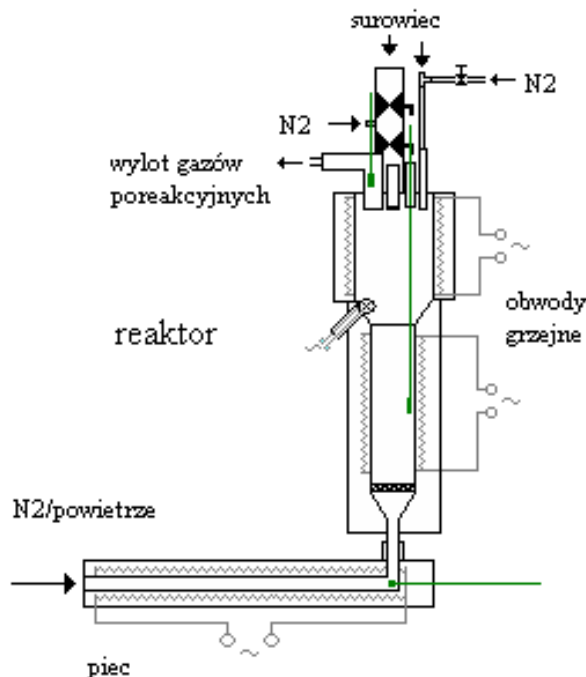
Ad. a)

Zastosowano reaktor ze złożem fluidalnym, z pośrednim ogrzewaniem elektrycznym, przy czym fazę fluidalną tworzy katalizator o określonym rozmiarze ziarna, a gazem nośnym zapewniającym fluidyzację jest azot. Reaktor o pojemności ok. 1 dm³ wykonany jest ze stali kwasoodpornej i składa się z następujących elementów (rys. 1):

- stożkowej, dolnej części doprowadzającej gazy na dyfuzor ceramiczny,
- dyfuzora ceramicznego pełniącego rolę sita, wyrównującego prędkości liniowe gazu na całym przekroju poprzecznym reaktora i zapobiegającemu cofaniu się możliwej fali wybuchu do gazociągu,
- cylindrycznej części, w której fluidyzuje warstwa katalizatora,
- górnego, stożkowego rozszerzenia do wytracania prędkości liniowej i zawracania cząstek katalizatora, wyposażonego w króciec do podświetlania wnętrza reaktora,
- górnej, szerokiej części cylindrycznej, zabezpieczającej reaktor przed wynoszeniem ziaren fazy stałej z gazami poreakcyjnymi, w której następuje podgrzanie i upłynnienie podawanego do pirolizy granulatu tworzyw sztucznych,
- pokrywy reaktora, w której umocowane są: króciec do wylotu gazów poreakcyjnych, króciec poosiowej pochwy termopary, króciec na pochwę termopary do pomiaru temperatury w górnej części reaktora, króciec na wziernik do obserwacji biegu procesu w reaktorze, króciec do umocowania śluzi, przez którą podawany jest granulát poddawany procesowi pirolizy oraz króciec do podawania surowca w fazie ciekłej (za pomocą strzykawki).

Śluza do wprowadzania do reaktora surowców stałych zbudowana jest z dwóch zaworów kulowych, pomiędzy którymi znajduje się wlot gazu obojętnego. Przewód wylotowy gazów poreakcyjnych wyposażony jest w króciec na pochwę termopary do pomiaru temperatury tych gazów.

Powierzchnię pracującej warstwy fluidalnej można obserwować przez kwarcową soczewkę, po zapaleniu halogenowego podświetlacza wnętrza reaktora.



Rys. 1. Schemat reaktora.

Ad. b)

Azot w ciągu głównym spełnia rolę gazu nośnego, natomiast zadaniem azotu w ciągu pobocznym jest „wypłukanie” tlenu ze śluzu załadowczej. Powietrze używane jest do regeneracji katalizatora. Wypalanie koksu osadzonego na powierzchni ziaren wykonuje się w gorącym reaktorze, zastępując po wykonanych pomiarach przepływ azotu strumieniem powietrza. Przepływy objętościowe gazów mierzone są za pomocą rotametrów.

Ad. c)

Reaktor ogrzewany jest elektrycznie trzema niezależnymi obwodami grzejnymi nawiniętymi na rurę doprowadzającą gaz nośny do reaktora (tzw. piec), cylindryczną część reaktora zawierającą warstwę katalizatora i jego górną część cylindryczną. Grzałki zaizolowane są elektrycznie i termicznie matą ceramiczną oraz pokryte na zewnątrz folią aluminiową oraz obudową metalową, względnie szklaną. Obwody elektryczne wyposażone są w autotransformatory do regulacji mocy grzania i amperomierze do odczytu natężenia prądu.

Ad. d)

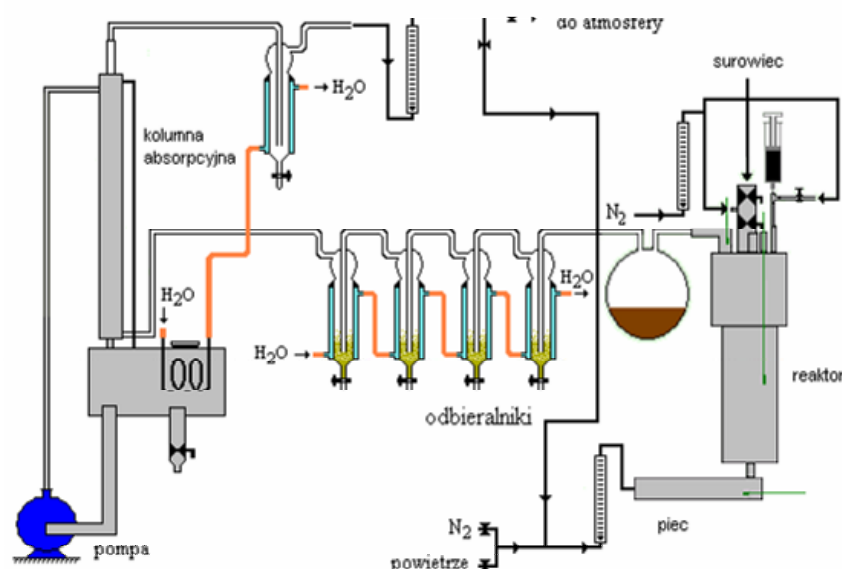
Termopary mierzą temperaturę gazów podawanych na dyfuzor ceramiczny, temperaturę we wnętrzu reaktora: w warstwie fluidalnej katalizatora i w górnej części cylindrycznej oraz temperaturę gazów poreakcyjnych, wychodzących z reaktora.

Ad. e)

Do odbierania produktów rozkładu zastosowano:

- kaskadę czterech połączonych szeregowo absorberów z płaszczem wodnym, w których produkty procesu wydzielane są z gazu nośnego w wąskich, cylindrycznych naczyniach szklanych, z możliwością odbioru nadmiaru skroplonej cieczy w trakcie biegu procesu
- kolumnę absorpcyjną zamocowaną na szczelnym zbiorniku cieczy obiegowej połączonym z pompą cyrkulacyjną w wykonaniu przeciwwybuchowym. Na przewodzie wylotowym z kolumny zainstalowano dodatkowy wykrapłacz z chłodzeniem wodnym i rotametr do pomiaru przepływu objętościowego gazów kierowanych do atmosfery.

Schemat aparatury przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat aparatury.

W tak zaprojektowanej i skonstruowanej aparaturze wykonano testy pirolizy i krakingu katalizacyjnego polietylenu i polistyrenu (surowcem był odpadowy polietylen w postaci rozdrobnionych izolacji oraz spieniony polistyren z izolacji termicznych - styropian i ze zużytych kubków). Parametrami zmiennymi były:

- temperatura,
- katalizator,

- prędkość objętościową azotu w strumieniu głównym,
- czas pomiędzy kolejnymi zasypami surowca,
- stosunek wagowy polietylenu i polistyrenu w mieszaninie poddawanej procesowi pirolizy.

Docelowo układ pracować będzie w systemie zamkniętym, w którym czynnikiem fluidyzacyjnym będą gazowe produkty pirolizy. Lotne produkty procesu będą też wykorzystane do ogrzewania reaktora fluidalnego.

Dla sprawdzenia czy w zbudowanej aparaturze można utylizować oprócz odpadowych poliolefin i polistyrenu również zużyte oleje mineralne przeprowadzono też próbę pirolizy zużytego oleju silnikowego.

Badania prowadzono w temperaturach od 320°C, a więc w temperaturze, w której proces dopiero się inicjował, aż do temperatur (do 520°C), w których z dużą wydajnością zachodził proces termicznej pirolizy.

Jako warstwy fluidyzujące stosowano następujące wypełnienia:

- inertne złożone z krzemionki (piasek szklarski o granulacji 0,2 – 0,4 mm),
- katalizatory tlenkowe wykonane we własnym zakresie,
- katalizatory handlowe:

- a) glinokrzemian o składzie tlenkowym $87 \text{ SiO}_2 + 13 \text{ Al}_2\text{O}_3$ i nazwie handlowej „Ventron”,
- b) katalizator do krakingu na bazie zeolitu, kaolinu, tlenków metali ziem rzadkich oraz kwarcu, o nazwie „Fresh FCC Catalyst”,
- c) katalizator używany w procesie zeoreformingu.

Stosowano również mieszaniny wymienionych wypełnień reaktora.

Jako gaz nośny fluidyzujący warstwę wypełnienia stosowano azot techniczny. Przepływy gazu nośnego były w granicach od 100 do 400 NI/h w zależności od stosowanego wypełnienia. Szybkość przepływu regulowano tak aby zapewniała zfluidyzowanie złoża, a jednocześnie nie powodowała wywiewania katalizatora z reaktora. W gorącym reaktorze przepływy te były ponad dwukrotnie wyższe ze względu na termiczną rozszerzalność, co powodowało, że w przeliczeniu na pustą rurę reaktora prędkości liniowe azotu były w granicach 2-5 m/min.

W trakcie wykonywanych testów podwyższanie prędkości liniowej powodowało nieco szybsze odnawianie się powierzchni aktywnej katalizatora, co przyspieszało proces degradacji surowców, ale jednocześnie skracało czas przepływu mgły produktów przez odbieralniki zmniejszając ilość wykroplonej w nich cieczy. Z tych względów starano się pracować przy możliwie niskich przepływach gazu nośnego.

Surowce dozowano do reaktora okresowo przez służbę załadowniczą, w której wsad był przemywany strumieniem azotu, gdyż proces prowadzony jest w atmosferze beztlenowej. Objętość śluzu wynosiła 30 cm³, czyli maksymalna jednorazowa porcja granulatu podawanego do reaktora nie przekraczała 20 g. Stanowiło to 8,3 % objętości katalizatora. Czas rozkładu takiej porcji surowców w reaktorze wynosił około 15 min. Zmniejszenie dozowanych porcji, przy jednoczesnym wzroście częstotliwości zasypu poprawiało stabilność pracy reaktora, z tym, że należało zachować minimalne, kilkuminutowe okresy potrzebne do wypłukania powietrza ze wsadu. W aparaturze w skali technicznej możliwe będzie wprowadzanie odpadowych poliolefin i polistyrenu w postaci profilu wytłaczanego z wytłaczarki bezpośrednio do reaktora. Uniknie się zatem problemu odpowietrzania komory zasypowej.

W wykonanych testach, termiczno-katalitycznej degradacji poddawano poszczególne surowce oraz ich mieszaniny w stosunku wagowym polietylen do polistyrenu od 4:1 do 1:1.

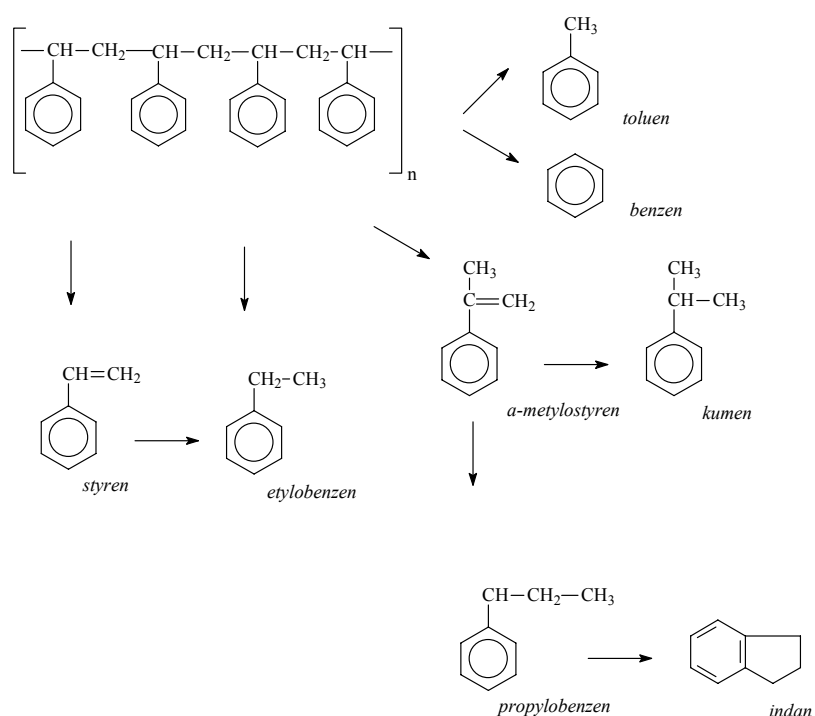
Regenerację katalizatora (wypalanie koksu osadzonego na powierzchni ziaren) wykonywano po wyjęciu go z reaktora po zakończonym teście lub w gorącym reaktorze zastępując po wykonanych pomiarach przepływ azotu strumieniem powietrza.

W zależności od temperatury procesu oraz zastosowanego katalizatora otrzymywano różne produkty, poczynając od dużych ilości stałych parafin, poprzez ciekłe węglowodory, aż po destrukcję wyłącznie do produktów gazowych. Dla tych, które charakteryzowały się dużą ilością uzyskanych ciekłych produktów rozpadu, przy stosunkowo dużej szybkości procesu degradacji i temperaturze mieszczącej się w założonym zakresie wykonano analizy składu produktów rozpadu.

Kraking termiczny polistyrenu

Kraking termiczny polistyrenu badano w zakresie temperatur 375-605°C w obecności inertnego wypełnienia reaktora jakim była krzemionka.

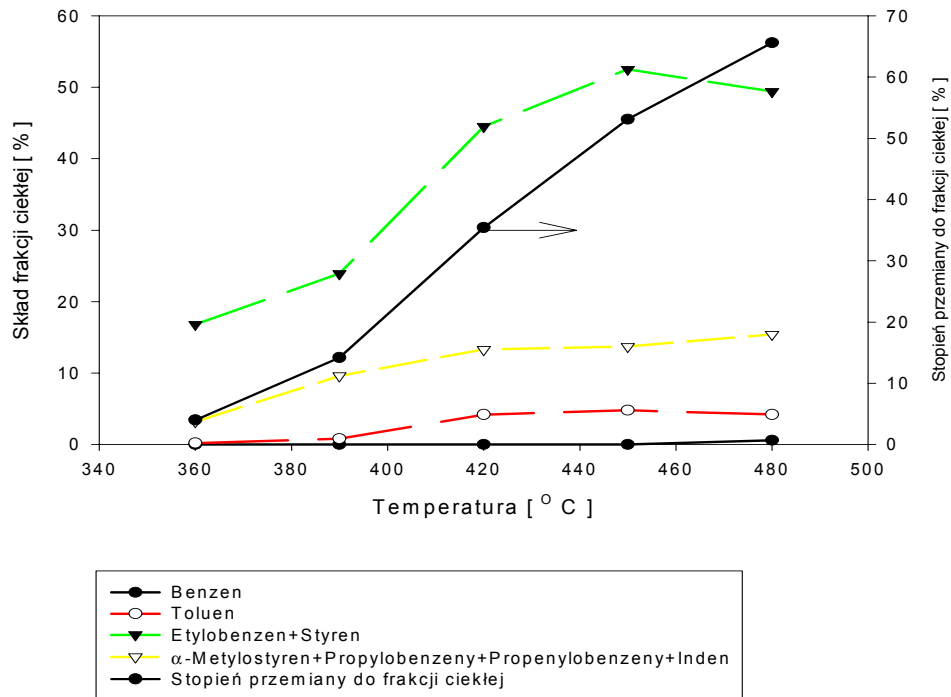
Polistyren ulega degradacji termicznej począwszy od temperatury 350°C. W temperaturze 400°C stopień przemiany do ciekłych produktów wynosił około 15%, a w 480°C osiągał wartość bliską 70%. Główne produkty rozpadu cząsteczki polistyrenu powstają na skutek pęknięcia wiązań *węgiel-węgiel*:



Schemat przedstawiający możliwości rozpadu makrocząsteczki polistyrenu

Wpływ temperatury na udział różnych produktów rozpadu polistyrenu pokazany został na rysunku 4.

Termiczne przemiany polistyrenu (PS)



Rys. 4. Wpływ temperatury na rozkład produktów rozpadu polistyrenu.

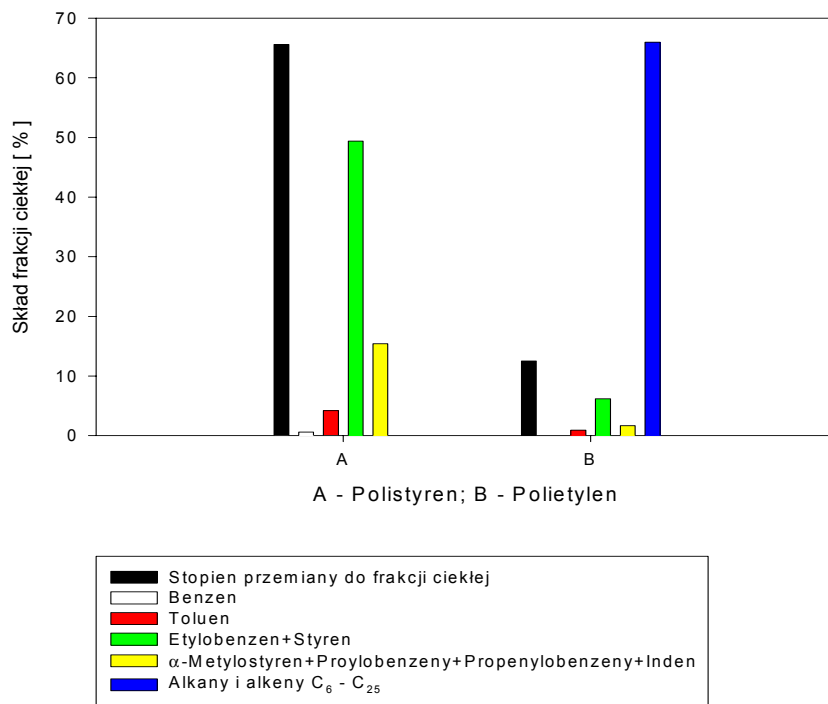
Jak widać głównymi produktami przemian polistyrenu, obecnymi we frakcji ciekłej są styren i etylobenzen. Znacznie mniej powstaje pochodnych zawierających 3 atomy węgla w łańcuchu bocznym to jest: α -metylostyren, propenylobenzeny, kumen, indan czy inden oraz cząsteczek zawierających 1 atom węgla w łańcuchu bocznym (toluen).

Kraking termiczny polietylenu

Kraking termiczny polietylenu badano w zakresie temperatur 425-535°C w obecności inertnego wypełnienia reaktora.

Polietylen jest materiałem znacznie bardziej odpornym termicznie od polistyrenu. Zaczyna rozkładać się gdy temperatura przekroczy 400°C. W temperaturze 480°C stopień przemiany do ciekłych produktów wynosi jedynie około 12%. Głównymi produktami rozkładu są węglowodory alifatyczne zawierające od 6 do 25 atomów węgla w cząsteczce. Obok nich w mieszaninie poreałacyjnej zaobserwować można niewielkie ilości lekkich węglowodorów aromatycznych. Porównanie wyników przemian termicznych polistyrenu i polietylenu przedstawiono na rysunku.

Przemiany termiczne polistyrenu (PS) i polietylenu (PE)
w temperaturze 480^o C



Rys. 5. Wyniki przemian termicznych polietylenu i polistyrenu w temperaturze 480^oC.

Kraking katalityczny mieszaniny polistyrenu z polietylenem

Kraking katalityczny badano w zakresie temperatur 390-510^oC. Do badań wytypowano szereg układów katalitycznych. Były to:

1. kat. handlowy firmy Ventron – glinokrzemian o składzie tlenkowym:
87% SiO₂, 13 % Al₂O₃ (wag.);
2. piasek kwarcowy;
3. katalizator handlowy do krakingu katalitycznego o składzie:
65,5% zeolitu ZSM-5, 35% Al₂O₃ , 0.2% Na₂O;
4. katalizator ceramiczny spiekany o składzie:
70%SiO₂ , 29.5%Al₂O₃ , 0.5%Na₂O (wag.);
5. katalizator używany w procesie zeoformingu;
6. katalizatory tlenkowe otrzymane we własnym zakresie;
7. katalizator handlowy „Fresh FCC Catalyst” do krakingu katalitycznego złożony z zeolitu i kaolinu z dodatkiem tlenków metali ziem rzadkich.
8. katalizator superkwaśny:
Al₂O₃ + 9% H₂SO₄

Uzyskane wyniki badań wykazały, że optymalna temperatura przemiany wynosi 480^oC. W niższych temperaturach uzyskuje się niskie stopnie przemiany surowca do frakcji ciekłej natomiast w wyższych rośnie ilość niepożądanych produktów gazowych rozpadu. Dlatego też główne badania przeprowadzono w temperaturze 480^oC. Wykazały one, że katalizatory 1, 3, 5, 7 i 8 odznaczają się zbyt wysoką mocą kwasową. Katalizowały one przemianę głównie w kierunku powstawania frakcji gazowej (węglowodory C₁ – C₄) kosztem frakcji ciekłej będącej celem opracowywanej technologii. Jednocześnie ulegały one szybkiej dezaktywacji na skutek

osadzania się na ich powierzchni depozytów węglowych (sadza). Na przykład w obecności katalizatora 7 w temperaturze 420°C uzyskano stopień przemiany polistyrenu do frakcji ciekłej wynoszący jedynie 16.7% podczas gdy termiczny rozpad polistyrenu zachodził z przetworzeniem surowca we frakcję ciekłą z wydajnością 35.4%. Natomiast w obecności katalizatorów 4 i 2 otrzymano wyniki zbliżone do przemiany termicznej. Najlepsze wyniki uzyskano dla katalizatorów 3 i 6. Były to:

- a) katalizator handlowy krakingu katalitycznego: zeolit ZSM-5 (65%) z Al_2O_3 (35%) z dodatkiem tlenków metali ziem rzadkich,
- b) katalizator tlenkowy.

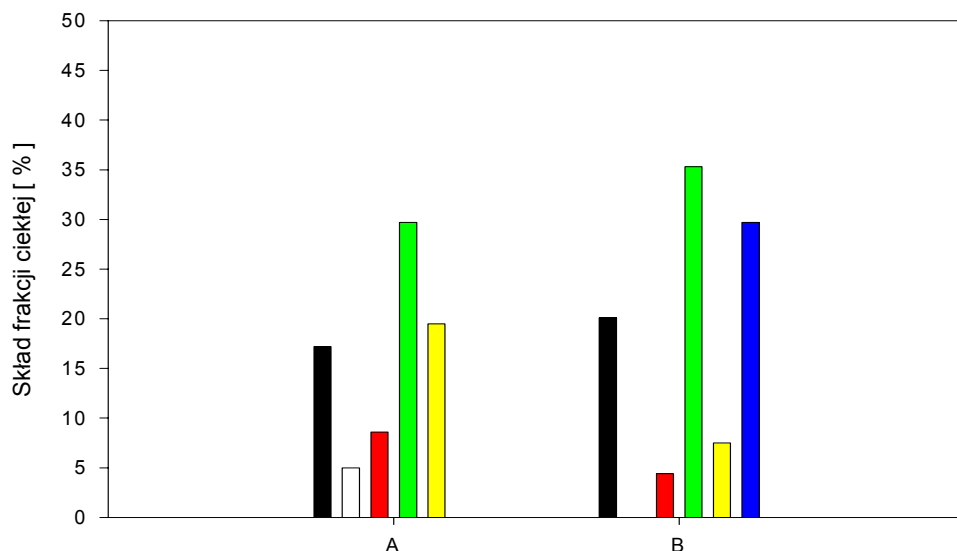
Zasadniczą różnicą pomiędzy próbkami polimerów poddawanych krakingowi był ich skład. Skład wyjściowych próbek polimeru, z których otrzymano próbki ciekłych produktów krakingu przedstawiono w Tabeli 2. Badania przeprowadzono przy użyciu katalizatora (a) i (b).

Tabela 2. Skład wyjściowych próbek polimerowych odpowiadający próbkom otrzymanych ciekłych produktów pirolizy.

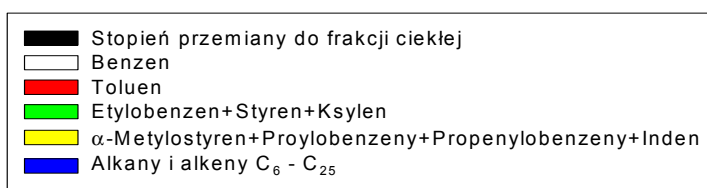
Numer próbki ciekłych produktów	Skład wyjściowej mieszaniny polimerów		Użyty katalizator
	polietylen (PE), % wag.	polistyren (PS), % wag.	
45	80	20	ZSM-5 (65%) z Al_2O_3 (35%)
46	50	50	ZSM-5 (65%) z Al_2O_3 (35%)
47	65	35	ZSM-5 (65%) z Al_2O_3 (35%)
48	100	0	ZSM-5 (65%) z Al_2O_3 (35%)
49	0	100	ZSM-5 (65%) z Al_2O_3 (35%)
50	80	20	katalizator tlenkowy

Szczegółowe wyniki uzyskane w ich obecności dokumentuje rysunek.

Przemiany mieszaniny PE/PS=4 w temperaturze 480^o C



A - Handlowy katalizator krakingu katalitycznego; B - Katalizator tlenkowy;



Rys. 6. Wyniki przemian katalitycznych polietylenu i polistyrenu (PE/PS=4) w temperaturze 480°C.

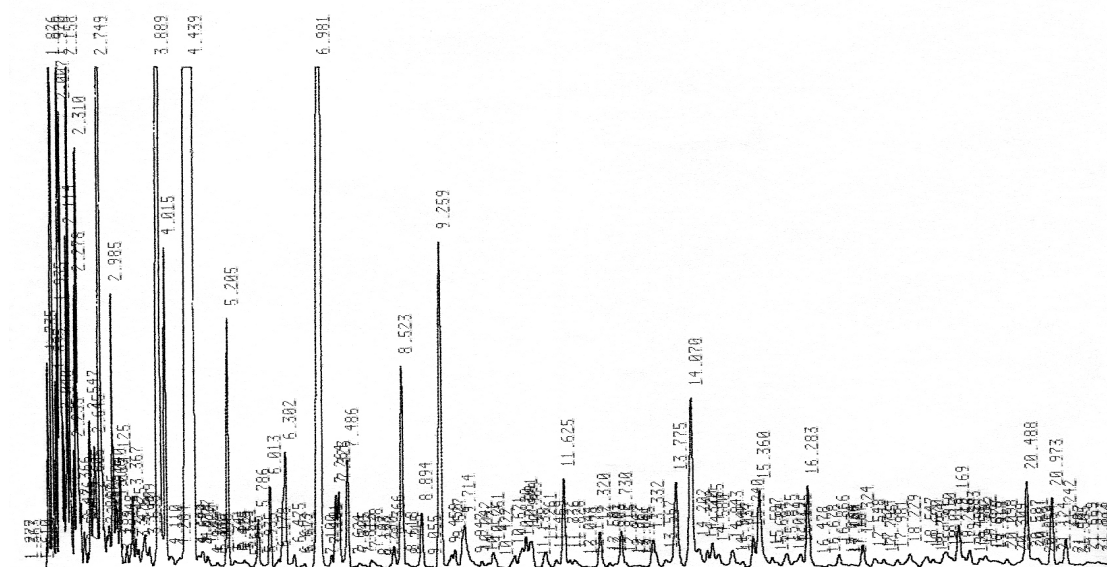
Analizując otrzymane wyniki można zauważyć, że handlowy katalizator krakingu katalitycznego oraz katalizator tlenkowy (będący mieszaniną równych ilości tlenków glinu i krzemu) pozwalają na uzyskanie frakcji ciekłej z mieszaniny odpadów polietylenu i polistyrenu o stosunku PE/PS równym 4. Widać, że katalizator tlenkowy zapewnia wyższy stopień przemiany do frakcji ciekłej oraz wzbogaca ją w węglowodory alifatyczne zawierające od 6 do 25 atomów węgla w cząsteczce pochodzące z rozpadu polietylenu.

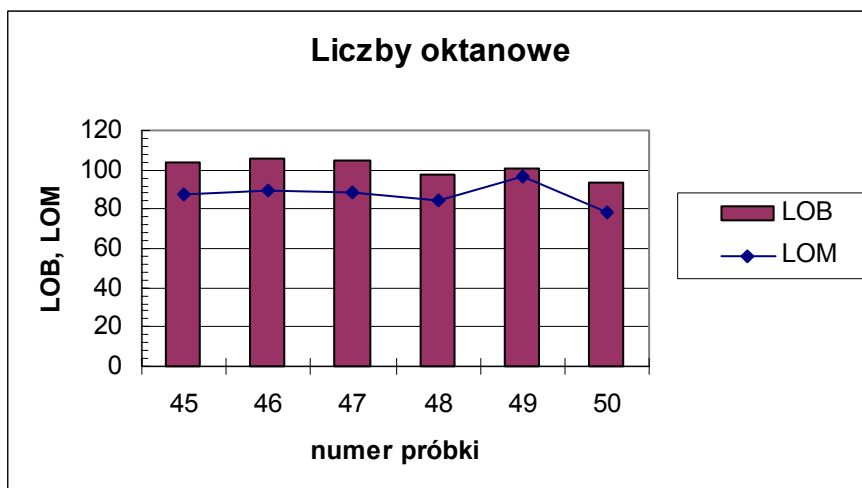
Badanie składów chemicznych i frakcyjnych produktów katalitycznego przetwarzania odpadów poliolefinowo-polistyrenowych

Badanie składów chemicznych produktów przetwarzania odpadów poliolefinowo-polistyrenowych prowadzono metodą chromatografii gazowej. Analizy wykonywano za pomocą chromatografu HP 5890 (detektor FID) stosując kolumnę kapilarną HP5 o długości 30 m, średnicy 0.32 mm i grubości filmu 0.25 μm. Warunki analiz były następujące:

Temperatura początkowa:	70°C
Czas:	5 minut
Narost temperatury:	3°C/min
Temperatura końcowa:	270°C
Czas:	40 minut

W takich warunkach uzyskano dobry podział produktów reakcji.





Rys 7. Graficzne przedstawienie wyników analizy liczby oktanowej badawczej i motorowej próbek.

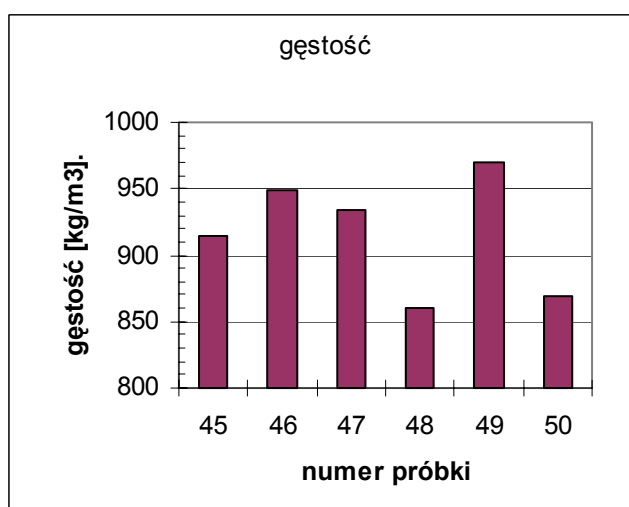
Określenie wpływu stosunku wagowego poliolefin/polistyren na skład frakcyjny produktów termiczno-katalitycznego rozpadu

Badaniami objęto następujące parametry próbek:

- a) gęstość,
- b) skład frakcyjny:
 - % obj. próbki oddestylowująca do 100°C
 - % obj. próbki oddestylowująca do 150°C
 - % obj. próbki oddestylowująca do 210°C
 - % obj. próbki jako pozostałości po destylacji,
- c) % obj. zawartości związków aromatycznych,
- d) % obj. zawartości związków olefinowych.

Badania gęstości produktów degradacji termiczno-katalitycznej

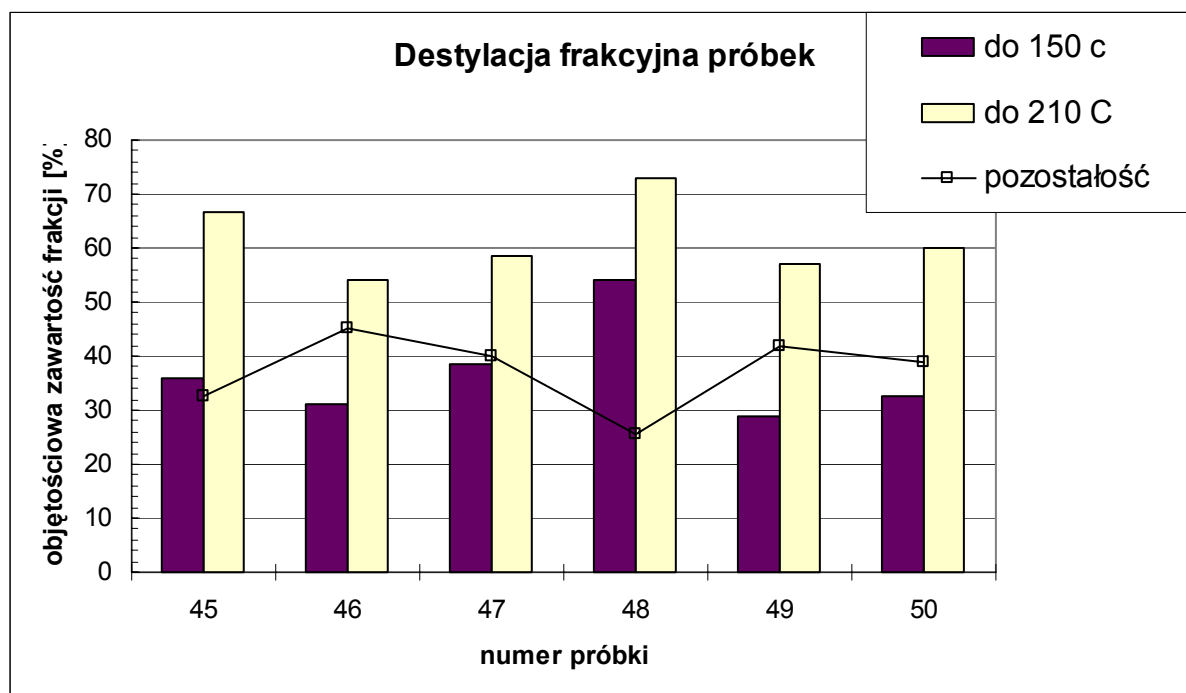
Badania gęstości próbek wykonano w automatycznym aparacie DMA-4500 i zestawiono na rysunku.



Rys. 8. Gęstość próbek ciekłych produktów krakingu katalitycznego polimerów.

Skład frakcyjny próbek

W celu określenia składu frakcyjnego wykonano destylację frakcyjną próbek zbierając frakcje oddestylowujące kolejno do 100, 150 i 210°C oraz pozostałość po destylacji. Destylację frakcyjną wykonywano zgodnie z PN-EN ISO 12185:2002. Granica destylacji w temperaturze 210°C wyznaczała podział próbki na jej część o charakterze benzyny (do 210°C) i o charakterze oleju napędowego / opałowego (> 210°C).

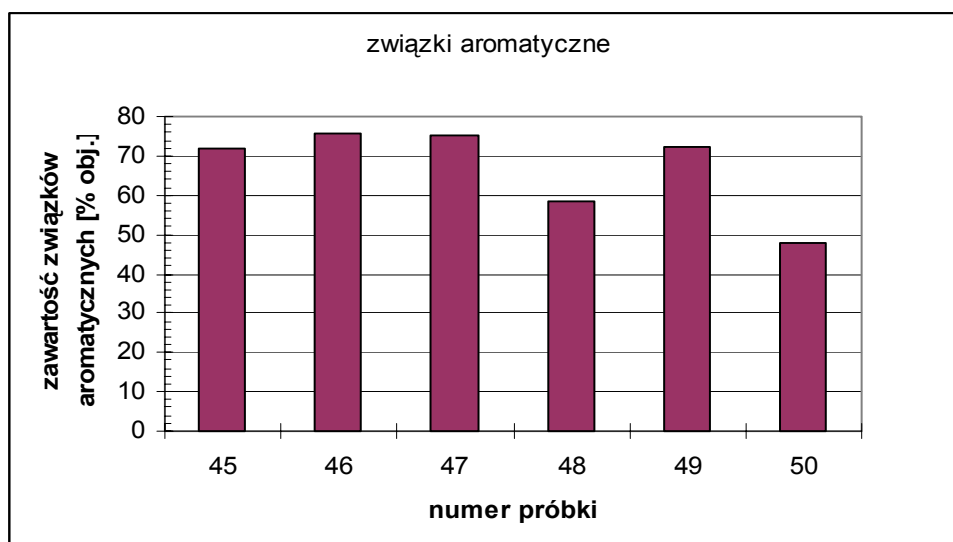


Rys 9. Wyniki frakcyjnej destylacji próbek.

Jak wynika z zamieszczonych w tabeli i rysunku danych największy udział frakcji destylującej do temp. 210°C uzyskano dla polietylenu stosując katalizator handlowy.

Zawartość związków aromatycznych

Zawartość związków aromatycznych w próbkach określano na podstawie analizy widma w podczerwieni w analizatorze firmy Petrospect Incom Instruments Corp. USA typu GS-1000.



Rys 10. Graficzne przedstawienie zawartości związków aromatycznych w próbkach.

Jak można było się spodziewać zawartość związków aromatycznych była największa w produktach pirolizy mieszanin polietylenu ze polistyrenem, również użycie katalizatora handlowego sprzyjało tworzeniu się produktów aromatycznych pirolizy.

Badania zawartości olefin w produktach pirolizy badanych mieszanin polimerów

Zawartość związków nienasyconych (olefin) w próbkach określano na podstawie analizy widma w podczerwieni w analizatorze firmy Petrospect Incom Instruments Corp. USA typu GS-1000.

Tabela 7. Zawartość olefin w badanych próbkach.

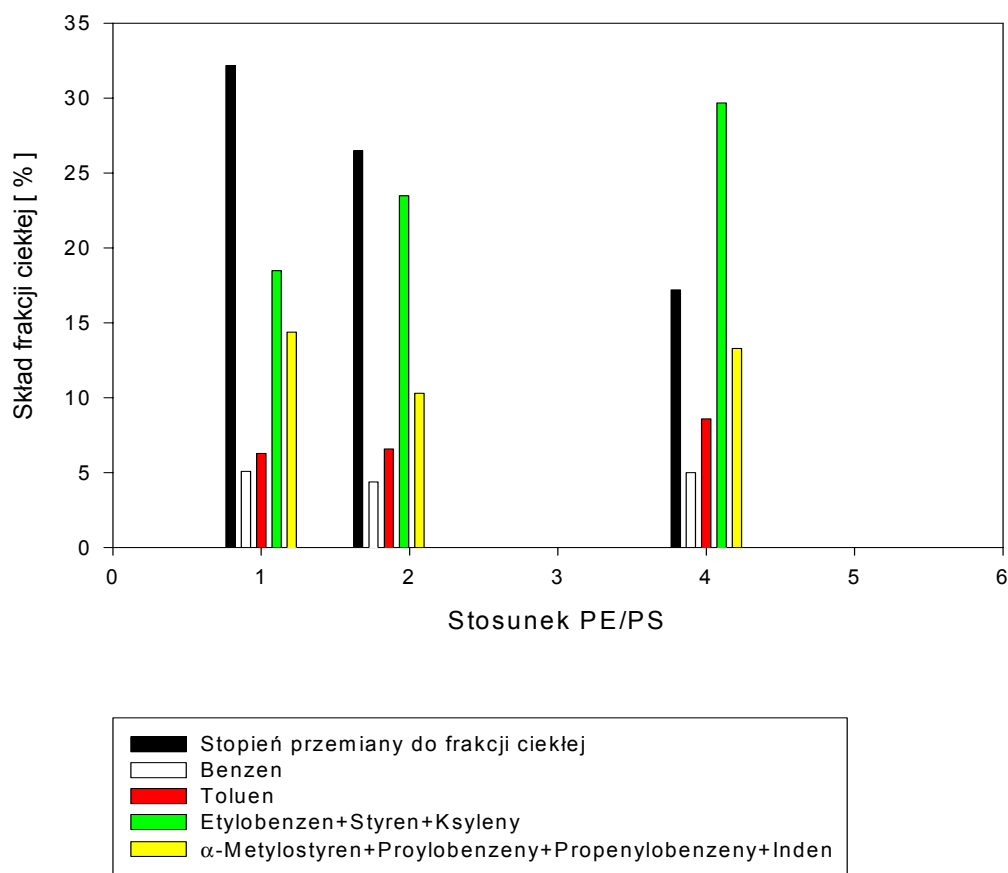
Numer próbki	Związki nienasycone, % obj.
45	1
46	0
47	2,6
48	3,9
49	0
50	18,3

Stosowanie katalizatora tlenkowego w procesie pirolizy powoduje tworzenie się do kilkunastu procent związków nienasyconych w testowanych warunkach reakcji.

Określenie wpływu stosunku wagowego poliolefin/polistyren na skład frakcyjny produktów termiczno-katalitycznego rozpadu

Na poniższych rysunkach na podstawie wcześniej uzyskanych wyników badań przedstawiono wpływ stosunku wagowego polietylenu do polistyrenu na skład produktów termiczno-katalitycznego ich rozkładu.

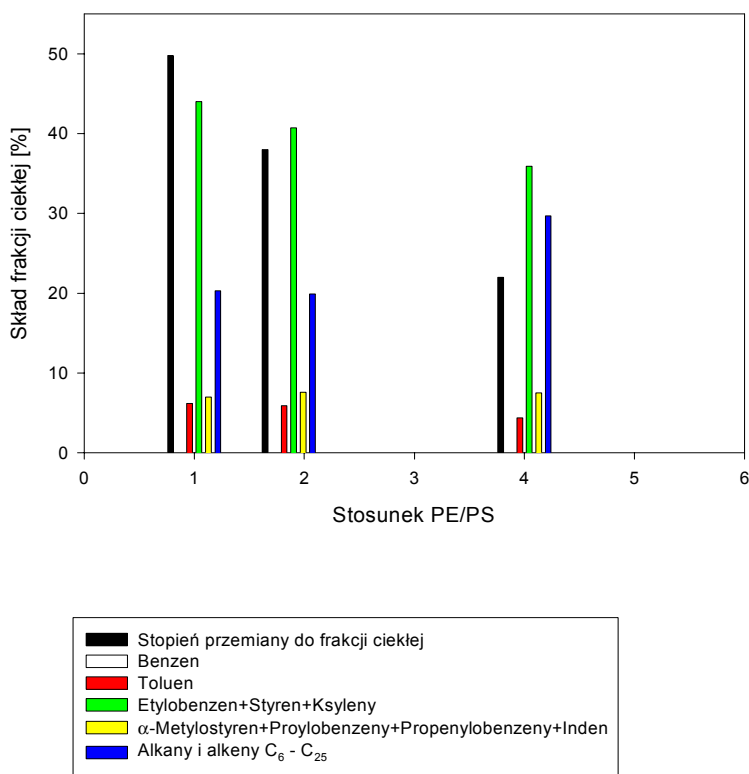
Wpływ stosunku PE/PS na wyniki reakcji rozpadu w temperaturze 480^o C.
Katalizator handlowy do krakingu katalitycznego



Rys. 12. Wpływ stosunku PE/PS na wyniki przemian pirolizy katalitycznej z użyciem katalizatora handlowego.

Z analizy rysunku 12 widać, że dla handlowego katalizatora krakingu katalitycznego wraz ze wzrostem wartości stosunku PE/PS rośnie udział prostych związków aromatycznych, takich jak etylobenzen, styren i ksyleny. Zwłaszcza istotny jest tu wzrost ilości powstających w wyniku reakcji ksylenów. Oznacza to, że katalizator powoduje przebieg reakcji alkirowania związków aromatycznych powstałymi z polietylenu olefinami, a następnie ich rozpad do trwałych pochodnych alkiloaromatycznych zawierających podstawniki metylowe, etylowe i etylenowe.

Wpływ stosunku PE/PS na wyniki reakcji rozpadu w temperaturze 480° C
Katalizator tlenkowy SiO₂ + Al₂O₃ po 50% wag.



Rys. 13. Wpływ stosunku PE/PS na wyniki przemian pirolizy katalitycznej z użyciem katalizatora tlenkowego.

W przypadku katalizatora tlenkowego można zaobserwować wyższe niż w poprzednim przypadku stopnie przemiany do frakcji ciekłej (dla wszystkich stosunków PE/PS) oraz obecność alifatycznych węglowodorów pochodzących z rozpadu polietylenu. Ilość ich ostatnich rośnie wraz ze wzrostem stosunku PE/PS od 1 do 4.

Analizując powyższe wyniki widać, że przy stosunku PE/PS w surowcu, zawierającym się w przedziale od 1 do 4, osiągnąć można przemianę zarówno polietylenu jak i polistyrenu w ciekłe węglowodory. Przy wyższym stosunku PE/PS, w obecności katalizatora tlenkowego, obserwuje się większe przetworzenie polietylenu w pożądane produkty reakcji (wyższy stopień przemiany, obecność węglowodorów alifatycznych w składzie frakcji ciekłej).

Podsumowanie i wnioski końcowe

1. Zaprojektowany i zbudowany wielkolaboratoryjny reaktor fluidalny wraz z kaskadą do wykraplania i kolumną absorbującą niskowrzące produkty rozpadu jest uniwersalnym narzędziem do badania katalizatorów i parametrów prowadzenia procesu pirolizy tworzyw sztucznych, pozwalającym na zebranie danych dla zaprojektowania półtechnicznej instalacji do przerobu odpadowych tworzyw poliolefinowych/polistyrenowych na prostsze, przydatne w gospodarce węglowodory ciekłe.

2. Wykazano, że zastosowanie reaktora fluidalnego pozwala na wprowadzanie do środowiska reakcji zarówno inertów (pełniących rolę obojętnych nośników ciepła), jak i katalizatorów (w praktycznie dowolnych proporcjach). Takie rozwiązanie zapewnia także w pełni izotermiczne warunki procesu eliminując możliwości lokalnego przegrzewania się wsadu w reaktorze. Pozwala ono także na prowadzenie procesu w sposób ciągły.
4. Opracowany sposób pirolizy odpadów polietylenowo-polistyrenowych umożliwi wykorzystanie ciepła wydzielającego się w czasie spalania części produktów gazowych pirolizy oraz regeneracji do podgrzewania surowca i utrzymania odpowiedniej temperatury w reaktorze.
5. Katalizator krakingu katalitycznego powoduje, że wraz ze wzrostem wartości stosunku PE/PS rośnie udział prostych związków aromatycznych, takich jak etylobenzen, styren i ksyleny. Powoduje on przebieg reakcji alkilowania związków aromatycznych powstałymi z polietylenu olefinami, a następnie ich rozpad do trwałych pochodnych alkiloaromatycznych zawierających podstawniki metylowe, etylowe i etylenowe.
7. W procesie rozpadu termiczno-katalitycznego polietylenu/polistyrenu należy stosować katalizator o niezbyt dużej mocy kwasowej aby uniknąć tworzenia się dużej ilości produktów gazowych.
8. Wykazano, że zastosowanie temperatury procesu powyżej 375°C umożliwi termiczną depolimeryzację polistyrenu do prostych związków aromatycznych zdolnych do reakcji z olefinami. Termiczny kraking polietylenu przebiega od 425°C. Głównymi produktami są rozgałęzione, lekkie olefiny (2-metylopropan, metylobuteny, metylopenteny, metylohekseny). Ze wzrostem temperatury (do 535°C) w mieszaninie poreakcyjnej pojawiają się produkty cyklizacji (pochodne cyklopentanu) i aromatyzacji (toluen, etylobenzen i ksyleny) olefin.
9. Wykazano, że katalityczny kraking mieszaniny polietylenu z polistyrenem prowadzi do powstania frakcji aromatycznej zawierającej głównie toluen, etylobenzen, ksyleny, styren, α -metylostyren. W produktach pojawiają się też węglowodory o pierścieniach skondensowanych jak indan, inden, naftalen i ich pochodne. Oznacza to, że olefiny powstałe w krakingu polietylenu ulegają reakcji alkilując aromatyczne produkty rozpadu polistyrenu.
10. Dzięki obecności związków alkilowo-aromatycznych produkty katalitycznego rozkładu mieszaniny polietylen/polistyren wykazują się liczbą oktanową powyżej 93. Powstały wg opracowanej procedury produkt może być wykorzystany do komponowania benzyn lub jako źródło cennych związków aromatycznych.
11. W produktach katalitycznego rozkładu mieszaniny polietylen/polistyren prowadzonego przy użyciu katalizatora tlenkowego nie obserwuje się benzenu (pojawia się on jedynie w obecności handlowego katalizatora krakingu katalitycznego).
12. Na podstawie badań przeprowadzonych z wykorzystaniem wielkolaboratoryjnej aparatury z reaktorem fluidalnym opracowano założenia do projektu instalacji półtechnicznej do recyklingu surowcowego odpadowych poliolefin i polistyrenu metodą termiczno-katalitycznego krakingu w skali 1000 kg odpadów/24 h.