

GASOLINES AND DIESEL FUELS FROM POLYMERIC MATERIALS Benzíny a motorové nafty z polymérnych materiálov

Božena Mlynková*, Martin Bajus, Elena Hájeková, Gabriel Kostrab,
Dušan Mravec

*FCHPT STU, Institute of Organic Chemistry, Catalysis and Petrochemistry, Department
of Petroleum Technology and Petrochemistry, Radlinského 9, 812 37 Bratislava,
e-mail: bozena.mlynkova@stuba.sk

Received September 9, 2008, accepted January 7, 2009

Abstract

Our work presents an overview of the use of oils/waxes obtained from thermal cracking of simulated waste plastics for production of automotive gasolines and diesel fuels. Experiments of simulated waste polymers thermal cracking in a batch reactor were carried out. Thermal cracking was realised at the temperature 450°C. The principal process products, gaseous and liquid hydrocarbon fractions are similar to the refinery cracking products.

Liquid cracking products are unstable due to the olefins content and their chemical composition and properties strongly depend on the applied feed composition. Gasoline and diesel fuel fractions have been hydrogenated over Pd/C catalyst. Bromine numbers of the hydrogenated fuels were decreased to the value in range 0.02 to 6,9 g Br₂/100g of the sample.

The octane numbers (RON) before hydrogenation of gasoline were in the range 80.5 to 93.4. After hydrogenation of gasoline the RON decreased to the range 61,0 to 93,6. The diesel indexes (DI) for primary diesel fuel were in the range 74,4 to 75,6. After hydrogenation of diesel fuels the DI increased up to the range 98,2 to 104,9.

Key words: Thermal cracking; Polymers; Oils/waxes; Gasolines; Diesel fuels.

1. Úvod

S rastúcim množstvom recyklovaných plastových odpadov vzniká otázka, aké druhy produktov môžeme očakávať z odpadov. Medzi prítlačivé surovinové recyklačné technológie polymérov sa etablovali termické procesy, z ktorých tepelné krakovanie a pyrolýza umožňujú konvertovať polymérny materiál na monoméry, palivá a ďalšie cenné produkty.

Pri vývoji recyklačných technológií skvapalňovania plastov na palivá použitím tepelného krakovania je najdôležitejšia kvalita získaných produktov. V súčasnosti je charakterizovanie kvapalných palív z ľubovoľných zdrojov obvykle založené na hodnotiacich metódach a normách vypracovaných pre testovanie ropných produktov. Vlastnosti kvapalných palív získaných z plastov sú bežne podobné konvenčným ropným palivám (spaľovacie teplo, viskozita, hustota, oktánové a cetánové číslo, destilačná krivka a pod.) [1-5]. Na analýzu produktov z tepelného krakovania polyetylénu (LDPE), polypropylénu (PP) a ich zmesi (LDPE/PP) sa použila vysoko rozlišovacia plynovochromatografická - hmotnostne spektroskopická analýza [6, 7].

Poznatky z radikálového mechanizmu rozkladu nás privádzajú k záveru, že z polyetylénu nemôžeme získať rozvetvené uhľovodíky aplikovaním len tepelného krakovania. Preto sa dá očakávať, že oktánové číslo benzínu z tepelného krakovania polyetylénu bude nízke. Benzín z tepelného rozkladu LDPE má OČ (VM) 20 jednotiek [8]. Naproti tomu bližšie nešpecifikovaný polyetylén poskytuje benzín s OČ (VM) 80,9 [9]. Katalytická premena bližšie nešpecifikovaného polyetylénu na zeolitoch typu REY umožňuje získať benzínovú frakciu s OČ (VM) od 75 do 100 [1]. Motorová nafta z tepelného krakovania HDPE má cetánový index 58,2 [10].

Rozdiely v polymérnej štruktúre polyetylénu a polypropylénu sa odrážajú v zložení kvapalných produktov z termického krakovania [6,7]. Izoalkanická štruktúra by sa mala prejavovať vo vyššom oktánovom čísle získaného benzínu. Avšak pri tepelnom krakovaní polypropylénu sa získal kvapalný produkt vrúci do 150°C s oktánovým číslom (VM) 53 [11]. Výraznou mierou oktánovú hladinu zvyšujú aromatické uhľovodíky. Benzíny získané tepelným rozkladom polystyrénu dosahujú oktánové číslo (VM) až 106,8 [9]. V súčasnosti je ale prítomnosť aromatických uhľovodíkov v automobilovom benzíne nežiaduca, a preto je normami EU limitovaná.

Ďalšou charakteristickou vlastnosťou benzínov a motorových náft z tepelného krakovania plastov je ich nenasýtenosť. Tá je charakterizovaná hodnotou brómového čísla. Brómové číslo benzínov z polyetylénu má hodnotu 35,4 a zo zmesi polyetylénu s polypropylénom 21,9 g Br₂/100g. Brómové číslo motorovej nafty získanej rozkladom samotného PE je na úrovni 20,5 a z rozkladu zmesi PE a PP dosahuje 14,0 g Br₂/100g [9]. Motorová nafta získaná termickým rozkladom zmesi PE+PP+PS má brómové číslo na úrovni 88,5 g Br₂/100g vzorky [12]. Z porovnania dosiahnutých výsledkov z hľadiska nenasýtenosti dvoch motorových náft nie je jasná príčina až takého rozdielu v hodnotách brómového čísla [9, 12]. Nenasýtenosť motorovej nafty sa dá odstrániť hydrorafináciou na platínových a paládiových katalyzátoroch. Po hydrorafinácii klesne brómové číslo na úroveň 0,54 až 0,86 g Br₂/100g vzorky [12].

V predloženej práci sme vo vsádzkovom reaktore pri 450°C úspešne termicky krakovali individuálne LDPE, HDPE, LLDPE, PP a ich zmesi PP/LDPE, HDPE/LDPE/PP a HDPE/LDPE/LLDPE/PP. Získané kvapalné produkty sa frakčne destilovali na benzínovú frakciu, frakciu motorovej motorovej nafty a destilačný zvyšok. Destiláty sa hydrogenovali za tlaku 2MPa a teploty 80-120°C na Pd/C katalyzátore. Jednotlivé frakcie sa analyzovali plynovochromatograficky. Pre benzíny sa stanovili oktánové a brómové čísla a pre motorové nafty dieselové indexy a brómové čísla.

2. Experimentálna časť

2.1 Východiskové suroviny

Východiskové suroviny sa získali zo Slovnaftu, a. s., (SR). Jedná sa o pôvodné plastové materiály. Priemery granúl sa pohybovali v rozmedzí 3,3 až 4,4 mm. Polyméry mali nasledujúce vlastnosti:

- vysokohustotný polyetylén HDPE ($\overline{M}_w = 33\,800$; $\overline{M}_n = 6\,950$, $\rho = 950\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
- nízkohustotný polyetylén LDPE ($\overline{M}_w = 292\,000$; $\overline{M}_n = 22\,000$, $\rho = 919\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
- lineárny nízkohustotný polyetylén LLDPE ($\overline{M}_w = 112\,110$; $\overline{M}_n = 33\,300$, $\rho = 919\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
- polypropylén PP ($\overline{M}_w = 200\,000$; $\overline{M}_n = 65\,000$, $\rho = 903\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)

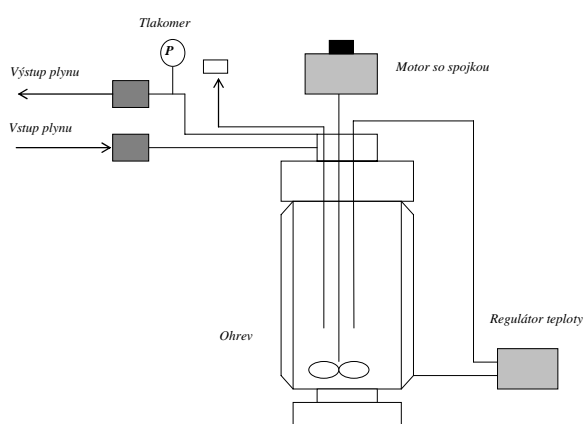
2.1 Tepelné krakovanie polyalkénov na olejovosky

Olejovosky sa pripravili termickým krakovaním individuálnych (HDPE, LDPE, LLDPE a PP) a zmesných polyalkénov : dvojzložková zmes LDPE/PP (1:1 hm.), trojzložková zmes HDPE/LDPE/PP (1:1:1 hm.) a štvorzložková HDPE/LDPE/LLDPE/PP (1:1:1:1 hm.). Tepelný rozklad plastov sa uskutočnil vo vsádzkovom reaktore pri teplote do 450°C v dusíkovej atmosfére. Detailný popis krakovacieho zariadenia a pracovného postupu bol opísaný v našej predchádzajúcej práci [13].

Na separáciu získaných olejovoskov sa použila štandardná destilačná aparátúra, ktorá je popísaná v našej predchádzajúcej práci [7]. Prvá frakcia z každého olejovosku sa oddestilovala pri atmosférickom tlaku do teploty 180°C, čo zodpovedalo benzínovej frakcii. Zvyšky po atmosférickej destilácii sa podrobili vákuovej destilácii pri tlaku okolo 1,6 kPa. Vákuová destilácia bola ukončená pri teplote 190°C, čo odpovedá teplote 330°C pri atmosférickom tlaku. Táto frakcia bola označená ako motorová nafta.

2.2 Hydrogenácia benzínu a motorovej nafty

Hydrogenácie získaných benzínov a motorových náft sme robili v laboratórnom autokláve Rotamag 100 s objemom 100 cm³. Tlakový vsádzkový reaktor je opatrený regulovaným odporovým elektrickým ohrevom, intenzívnym magnetickým miešaním (pracovalo sa pri cca 1200 min⁻¹), termočlánkom, tlakomerom a potrebnými ventilmi (obr. 1). Do reaktora sa nadávali východisková reakčná zmes obsahujúca príslušné palivo z tepelného krakovania plastov po destilácii, katalyzátor a rozpúšťadlo v požadovanom molárnom pomere a množstvách. Návažky surovín, katalyzátora a rozpúšťadla a reakčné podmienky sú uvedené v tabuľke 1. Ako katalyzátor sme použili paládium na aktívnom uhlí o koncentrácii 5% hm. Po natlakovaní reaktora dusíkom sa preskúšala tesnosť a aparatury. Ak sa tlak udržal na konštantnej hodnote, reaktor sa ešte dvakrát prefúkol dusíkom. Následne sa natlakoval vodíkom. Pracovalo sa pri tlaku 2MPa. Za miešania sa reaktor rýchlo vyhrial na reakčnú teplotu. Cieľom hydrogenácie bolo zníženie obsahu alkenov v jednotlivých palivách.



Obr. 4 Schéma aparatury na hydrogenáciu olejovoskov

Hydrogenované vzorky boli zriedené rozpúšťadlom (pentán, heptán). Aby sme veľmi presne určili zloženie hydrogenovaných benzínov a motorových náft, ako aj ďalšie charakteristiky, nadbytočné množstvo rozpúšťadla sme zo vzoriek odstránili odparením na rotačnej vakuovej odparke.

Tab. 1 Podmienky hydrogenácie jednotlivých vzoriek

Vzorka	Frakcia	hmotnosť vzorky (g)	hmotnosť katalyzátora (g)	Rozpúšťadlo	V _{rozp.} (ml)	Reakčný čas (h)	Reakčná teplota, (°C)	Spotreba H ₂ (kPa)
LDPE	1.	2,2	0,1	heptán	30	3,5	80-120	101,32
	2.	5,5	0,2			3		303,97
HDPE	1.	3,5	0,1	pentán	40	3	80-120	151,99
	2.	4,6	0,2		-	2		101,32
LLDPE	1.	5,2	0,2	pentán	30	3	80-120	303,97
	2.	4,6	0,2		40			101,32
PP	1.	35,5	1,8	bez rozp.	-	2	80-130	-
	2.	15,9	0,8			1		
LDPE+PP	1.	5,0	0,2	heptán	30	3	80-120	101,32
	2.	2,2	0,1					
3- zložková zmes	1.	3,8	0,2	pentán	30	3	80-120	303,97
	2.	2,3	0,1		40			101,32
4- zložková zmes	1.	4,8	0,2	pentán	40	3	80-120	202,65
	2.	2,8	0,1					101,32

3- zložková zmes - HDPE+LDPE+PP, 4- zložková zmes- HDPE+LDPE+LLDPE+PP

2.3 Stanovenie fyzikálnochemických vlastností benzínov a motorových náft

Kvalitatívnu a kvantitatívnu analýzu benzínov a motorových náft sme robili plynovo-chromatograficky na prístroji CHROM 5 s plameňovoionizačným detektorom. Na analýzu

sme použili 50 metrov dlhú kapilárnu kolónu so stacionárnou fázou dimetylsiloxánom (J. & W. Scientific). Podmienky analýzy sú uvedené v našich predchádzajúcich prácach [6,7,13].

2.3.1 Stanovenie oktánového čísla

Pri určení oktánového čísla sme vychádzali z plynovochromatografickej analýzy pôvodných a hydrogenovaných benzínov z atmosferickej destilácie. Dôležité boli najmä prepočítavacie koeficienty pre jednotlivé skupiny uhľovodíkov z literatúry [14]. Spôsob a príklady výpočtov sú uvedené v práci [15]. Výsledky z porovnania oktánových čísel stanovených plynovochromatograficky a motorovou skúškou sú vo veľmi dobrej zhode [16]. Pre tri primárne benzíny sa stanovili OČ (VM) plynovochromatograficky: 69,3, čomu odpovedala hodnota 71,7 nameraná motorovou skúškou; 50,6 OČ (VM) plynovochromatograficky, čomu odpovedala hodnota 49,6 OČ (VM) motorovou skúškou; 65,1 OČ (VM) plynovochromatograficky, čomu odpovedala hodnota 66,6 OČ (VM) motorovou skúškou. Oktánové čísla sme stanovili podľa vzťahu: $OČ (VM) = \sum(w_i \cdot k_i)$

w_i – hmotnostný zlomok skupiny i

k_i – koeficient pridelený skupine i podľa literatúry [14]

2.3.2 Stanovenie anilínového bodu

Anilínový bod sme stanovili podľa normy STN 656180. Namerané teploty anilínových bodov motorových náft z jednotlivých destilátov sú uvedené v tabuľke 2. Teploty anilínových bodov hydrogenovaných motorových náft sú uvedené v tabuľke 3. Údaje z nameraného anilínového bodu sme použili pri výpočte dieselového indexu.

2.3.3 Stanovenie hustoty

Hustotu sme stanovili podľa normy STN 65 6010 (STN EN ISO 12185). Namerané hustoty pre pôvodné vzorky motorových náft sú uvedené v tabuľke 2. Hustoty pre hydrogenované motorové nafty sú uvedené v tabuľke 3

Tab. 2 Hustota a anilínové body pôvodných motorových náft

Vzorka	ρ_{15} (g.cm ⁻³)	Teplota t_{AB} (°C)	Teplota °F	Hustota API	Objem (ml) (anilín:vzorka)
LDPE	0,7987	72,8	163,04	45,65	2:2
HDPE	0,7949	72,2	161,96	46,51	5:5
LLDPE	0,8007	75,1	167,18	45,22	5:5
PP	0,8001	74,0	165,20	45,34	2:2
LDPE+PP	0,8014	73,1	163,52	45,06	5:5
3- zložková zmes	0,8032	74,9	166,82	44,66	5:5
4- zložková zmes	0,8039	77,3	171,07	44,51	5:5

3- zložková zmes - HDPE+LDPE+PP, 4- zložková zmes- HDPE+LDPE+LLDPE+PP

Tab. 3 Hustota a anilínový bod hydrogenovaných motorových náft

Vzorka	ρ_{15} (g.cm ⁻³)	Teplota t_{AB} (°C)	Teplota °F	Hustota API	Objem (ml) (anilín:vzorka)
LDPE	0,7630	87,8	190,04	45,65	2:2
HDPE	0,7721	87,6	189,68	51,76	1,5:1,5
LLDPE	0,7741	90,4	194,72	51,29	2:2
PP	0,7788	98,4	209,12	50,17	5:5
LDPE+PP	0,7722	94,2	201,56	51,74	1:1
3- zložková zmes	0,7740	93,0	199,40	51,31	1:1
4- zložková zmes	0,7758	93,8	200,84	50,89	1,5:1,5

3- zložková zmes - HDPE+LDPE+PP, 4- zložková zmes- HDPE+LDPE+LLDPE+PP

2.3.4 Stanovenie dieselového indexu

Jedným z dôležitých indikátorov kvality motorovej nafty je cetánové číslo. Cetánové číslo sa stanovuje podľa normy ASTM D 613 [17] porovnávaním zmesi dvoch referenčných palív. Ak nie je k dispozícii skúšobný motor alebo ak disponujeme len malým množstvom

vzorky, ako tomu bolo v našom prípade, vtedy môžeme použiť alternatívne parametre. Sú to cetánový index a dieselový index.

Cetánový index poskytuje údaje, ktoré blízko korešpondujú so skutočným cetánovým číslom. Cetánový index vypočítame na základe destilačnej krivky, teda zo vzťahu medzi teplotou varu a predestilovaným množstvom paliva. Štandardná vzorka motorovej nafty (3 HD 620-0370, Slovnaft, a. s., Bratislava) mala cetánové číslo podľa STN EN 5165 na úrovni 51,5; cetánový index stanovený podľa STN ISO 4264 mal hodnotu 53,4 a dieselov index podľa ASTM D 311 bol rovný 58,7 [15].

Tieto parametre potvrdzujú, že dieselov index dáva zvyčajne údaje, ktoré trochu prevyšujú skutočnú hodnotu cetánového čísla. Napriek tomu poskytujú primeranú predstavu o spaľovacích vlastnostiach motorovej nafty. Dieselov index sme vypočítali pomocou anilínového bodu podľa nasledujúceho vzorca:

$$\text{Dieselov index} = \frac{\text{Anilínový bod (}^{\circ}\text{F)} \cdot \text{API}}{100}$$

Vysoký anilínový bod indikuje vysokoalkanické palivo a teda aj dobre spaľovacie vlastnosti paliva. Stupeň API sa podľa normy ASTM D 611 vypočíta zo špecifickej hustoty paliva pri 15,5°C:

$$\text{Stupeň API} = \frac{141,5}{\text{Špecifická hustota (15,5}^{\circ}\text{C)}} - 131,5$$

Na vzorke štandardnej motorovej nafty (3 HD 620-0370, Slovnaft) sme skúšali aj vplyv objemu vzorky na teplotu anilínového bodu a vypočítanú hodnotu dieselového indexu, pretože norma STN 65 6180 predpisuje minimálne množstvo anilínu a teda aj vzorky 3 ml. V niektorých prípadoch sme však mali menšie množstvo vzorky. Preto bolo pre nás dôležité zistenie, že dieselové indexy stanovené pre tú istú motorovú naftu, ale pri rôznych objemoch sú takmer rovnaké, čomu nasvedčujú nasledujúce hodnoty (10 ml) 58,9; (5 ml) 58,9 a (1 ml) 58,5 [15]. Preto môžeme predpokladať správnosť štandardných teplôt anilínových bodov aj hodnôt vypočítaných dieselových indexov aj pre menšie objemy vzoriek motorových náft ako 3 ml.

2.3.5 Stanovenie brómového čísla

Hodnoty brómových čísel sa stanovili podľa normy STN 656185.

3. Výsledky a diskusia

Tepelné krakovanie LDPE, HDPE, LLDPE, PP a ich dvojzložkových zmesí (LDPE/PP), trojzložkových zmesí (HDPE/LDPE/PP) a štvorzložkových zmesí (HDPE/LDPE/LLDPE/PP) sme uskutočnili vo vsádzkovom reaktore pri 450°C. Za týchto podmienok vzniká 12.6 až 17,2% hm. plyných produktov, 79,1 až 84.6% hm. kvapalných podielov a 0,9-5,9% hm. tuhých produktov (Tab. 4, [7,13]). Ako príklad uvádzame tepelný rozklad granulovaného polypropylénu s návažkou o hmotnosti 17g v priebehu 84 minút až do teploty 450°C. V tabuľke 4 sú uvedené výťažky olejovoskov z deviatich experimentov. Získavané výsledky sú vo veľmi dobrej zhode s publikovanými výsledkami [9], kde výťažok olejovosku z tepelného krakovania zmesi PE/PP bol na úrovni 88%.

Tabuľka 4 Tvorba olejovoskov pri tepelnom krakovaní PP pri 450°C

Experiment	Hmotnosť olejovosku (g)	Výťažok (%)
1.	14,43	84,49
2.	14,91	87,71
3.	14,68	86,35
4.	14,83	87,24
5.	11,48	67,53
6.	14,85	87,35
7.	14,45	85,50
8.	14,88	87,53
9.	15,06	88,59
Priemerná hodnota	14,40	84,64

Hodnoty brómových čísel pripravených olejovoskov sú uvedené v tabuľke 5. Zatiaľ čo nenasýtenosť olejovoskov z jednotlivých polyetylénov je zrovnateľná (hodnota brómového čísla je okolo hodnoty 50 g Br₂/100 g vzorky), olejovosk z polypropylénu má hodnotu brómového čísla 66,0 g Br₂/100 g vzorky. Olejovosky zo zmesi polymérov majú brómové číslo na úrovni 64,7 až 58,6 g Br₂/100 g vzorky. V prípade produktov z tepelného rozkladu polyetylénov, nenasýtený charakter kvapalným produktom spôsobujú predovšetkým prítomné 1-alkény. V olejovoskoch z tepelného krakovania PP sú to okrem 1-alkénov aj rozvetvené nenasýtené uhľovodíky.

Tabuľka 5 Nenasýtenosť olejovoskov z termického rozkladu polymérov pri 450°C

Surovina	Brómové číslo (g Br ₂ /100g vzorky)
LDPE	50,1
HDPE	49,8
LLDPE	47,5
PP	66,0
LDPE+PP	64,7
HDPE+LDPE+PP	57,0
HDPE+LDPE+LLDPE+PP	58,6

Popri nenasýtenosti je významnou vlastnosťou získaných olejovoskov ich vynikajúca rozpustnosť v uhľovodíkových a ropných frakciách, čo umožňuje vysokú flexibilitu ich ďalšieho rafinérského a petrochemického spracovania.

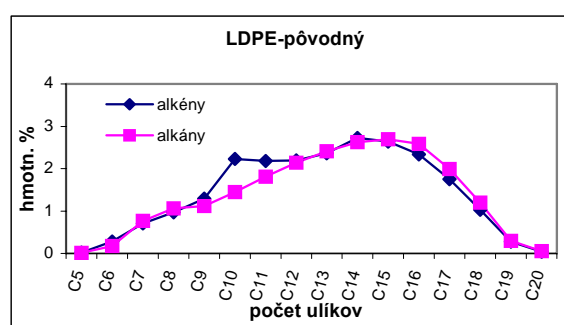
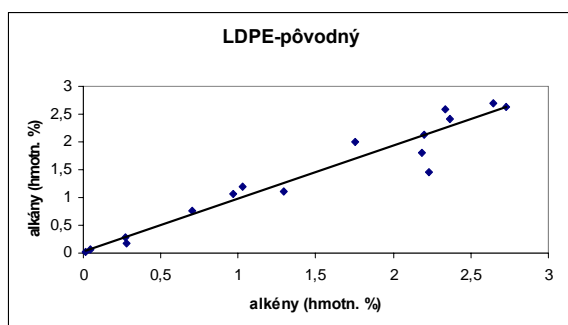
Získané olejovosky sa podrobili atmosférickej a vákuovej destilácii. Frakciou destilujúcou v teplotnom intervale 30 až 180°C sme deklarovali, že odpovedá destilačnému rozmedziu benzínov (1. destilát). Pri druhej destilácii sme znížený tlak dosiali pomocou vodnej vývevy. Po prepočítaní na atmosférický tlak sa destilačné rozmedzie pohybuje od 180 do 330°C a prisúdili sme ho motorovej naftě. Materiálová bilancia destilácie olejovoskov z tepelného krakovania PP je uvedená v tabuľke 6.

Tab. 6 Materiálová bilancia jednotlivých frakcií z destilácie PP, priemerné hodnoty

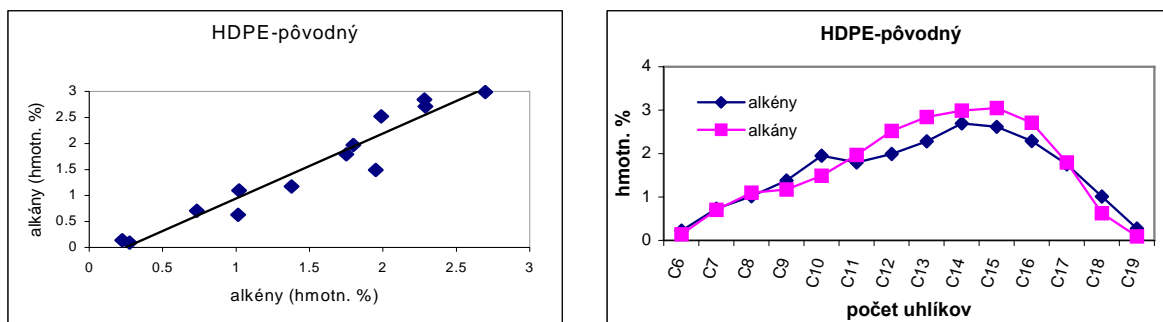
	Hmotnosť (g)	Výťažok (%)
Vzorka	40,93	-
1. destilát	16,76	40,95
2. destilát	12,03	29,40
Zvyšok	11,78	28,78
Straty (%)	-	0,87

V závislosti od východiskového polyméru majú v plynoch dominantné zastúpenie C₁-C₆ - uhľovodíky a v kvapalných produktoch získaných destiláciou olejovoskov C₅-C₂₁ uhľovodíky (obrázky 2-4 sú uvedené pre polyetylény).

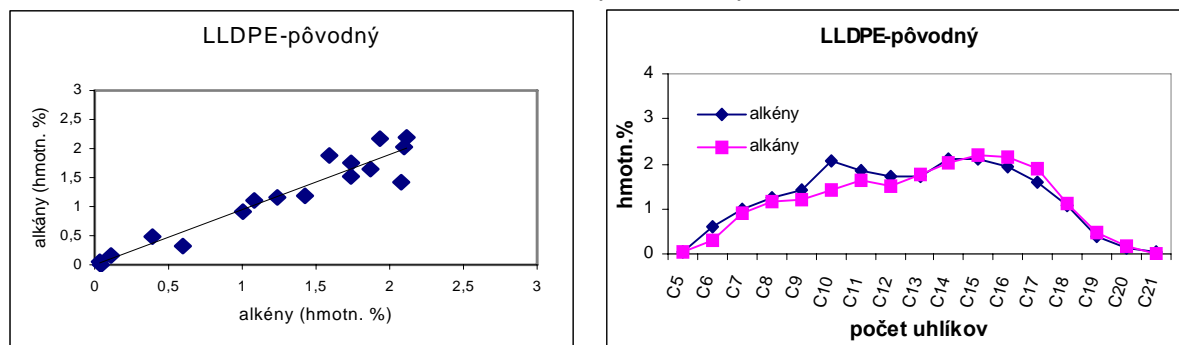
V kvapalných produktoch z tepelného rozkladu polyetylénov sa v najväčšom množstve (2-3% hmotn.) nachádzajú C₁₅ až C₁₇ - uhľovodíky nasýteného a olefinického charakteru. Zastúpenie alkánov a alkénov je približne rovnaké, čo je zrejme z lineárnej závislosti. Získané kvapalné produkty sú nenasýtené.



Obr. 1 Závislosť obsahu n-alkánov a 1-alkénov v pôvodnom produkte z tepelného rozkladu LDPE



Obr. 2 Závislosť obsahu n-alkánov a 1-alkénov v pôvodnom produkte z tepelného rozkladu HDPE



Obr. 3 Závislosť obsahu n-alkánov a 1-alkénov v pôvodnom produkte z tepelného rozkladu LLDPE

Oktánové čísla pre benzíny z atmosférickej destilácie sme vypočítali pre pôvodné (nehydrogenované) aj pre hydrogenované benzíny na základe hmotnostného zloženia získaného z chromatografických analýz a koeficientov získaných z literatúry [14]. Oktánové čísla benzínov sú uvedené v tabuľke 7.

Tab. 7 Oktánové číslo pôvodných a hydrogenovaných benzínov z tepelného krakovania polymérov

Vzorka	Pôvodný benzín	Hydrogenovaný benzín
LDPE	83,2	71,0
HDPE	81,6	60,6
LLDPE	81,7	68,5
PP	101,5	101,4
LDPE + PP	88,3	84,7
3 - zložková zmes	85,3	84,9
4 - zložková zmes	87,8	84,3

3- zložková zmes - HDPE+LDPE+PP, 4- zložková zmes- HDPE+LDPE+LLDPE+PP

Dieselové indexy pre motorové nafty (tabuľka 8) z vákuovej destilácie sme vypočítali pre pôvodné (nehydrogenované) aj pre hydrogenované vzorky. Dieselové indexy motorových náft sú uvedené v tabuľke 8.

Tab. 8 Dieselové indexy pôvodných a hydrogenovaných motorových náft z tepelného krakovania polymérov

Vzorka	Pôvodná motorová nafta	Hydrogenovaná motorová nafta
LDPE	74,4	102,5
HDPE	75,3	98,2
LLDPE	75,6	99,9
PP	75,5	104,9
LDPE + PP	73,7	104,3
3 - zložková zmes	74,5	102,3
4 - zložková zmes	74,2	102,2

3- zložková zmes - HDPE+LDPE+PP, 4- zložková zmes- HDPE+LDPE+LLDPE+PP

4. Záver

1. Vsádzkový reaktor sa môže účinne využívať na tepelné krakovanie individuálnych alebo zmesných polymérov na olejovosky pri 450°C
2. V olejovoskoch majú dominantné zastúpenie lineárne alebo rozvetvené alkény a alkány C₅ - C₂₀ prítomné v paritnom zastúpení (1:1).
3. Nenasýtenosť olejovoskov z jednotlivých polyetylénov je zrovnateľná s brómovým číslom okolo 50 g Br₂/100 g vzorky, olejovosk z polypropylénu má brómové číslo dvojnásobne väčšie okolo 100 g Br₂/100 g vzorky.
4. Popri nenasýtenosti je významnou vlastnosťou získaných olejovoskov ich vynikajúca rozpustnosť v uhľovodíkových a ropných frakciách, čo umožňuje vysokú flexibilitu ich ďalšieho rafinárskeho a petrochemického spracovania.
5. Na separáciu získaných olejovoskov sa použila štandardná atmosférická a vákuová destilácia. Podiel oddestilovaný pri atmosférickom tlaku do teploty 180°C zodpovedal benzínu. Frakcia oddestilovaná za vákuu sa označila ako motorová nafta.
6. Hydrogenáciou benzínov a motorových náft na Pd/C katalyzátore pri 80-120°C za tlaku 2 MPa sa získajú prakticky nasýtené palivá (brómové číslo od 0,02-1,2 g Br₂/100 g vzorky).
7. Oktánové čísla benzínov z polyetylénov sú na úrovni 82-83 jednotiek. Oktánové číslo benzínu z olejovosku z PP má hodnotu 101,5 jednotiek.
8. Hydrogenáciou 1-alkénov prítomných v benzínoch z polyetylénov je ich OČ (VM) menšie ako v pôvodnom benzíne. OČ (VM) benzínov z olejovoskov z polypropylénu je podobné.
9. Dieselové indexy pôvodných (DI = 73,7-75,6) a hydrogenovaných motorových náft (DI = 98,2-104,9) svedčia o ich vynikajúcich spaľovacích vlastnostiach. Množstvo arómatov je nízke.
10. Hydrogenácia spôsobuje pokles RON a nárast DI.

Pod'akovanie

Autori ďakujú vedeckej grantovej agentúre SR VEGA za finančnú podporu vedeckého projektu č. 1/3587/06.

Literatúra

- [1] Masuda T., Tago T.: Development of a Process for the Continuous Conversion of Waste Plastics Mixtures to Fuel, in J. Scheirs and W. Kaminsky (Eds.), Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics, John Wiley and Sons, Ltd. , New York 2006, 161-192.
- [2] Miskolczi N.: Kinetic Model of the Chemical and Catalytic Recycling of Waste Polyethylene into Fuels, in J. Scheirs and W. Kaminsky (Eds.), Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics, John Wiley and Sons, Ltd. , New York 2006, 225-247.
- [3] Williams P. T.: Yield and Composition of Gases and Oils/Waxes from the Feedstock Recycling of Waste Plastic, in J. Scheirs and W. Kaminsky (Eds.), Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics, John Wiley and Sons, Ltd. , New York 2006, 285-313.
- [4] Blazsó M.: Composition of liquid Fuels Derived from the Pyrolysis of Plastics, in J. Scheirs and W. Kaminsky (Eds.), Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics, John Wiley and Sons, Ltd. , New York 2006, 315-344.
- [5] Scheirs J.: Overview of Commercial Pyrolysis Process for Waste Plastics, in J. Scheirs and W. Kaminsky (Eds.), Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics, John Wiley and Sons, Ltd. , New York 2006, 384-433.
- [6] Soják L., Kubinec R., Jurdáková H., Hájeková E., Bajus M.: J. Anal. Appl. Pyrolysis 2007, 78, 387-399.
- [7] Hájeková E., Špodová L., Bajus M., Mlynková B.: Chemical Paper 2007, 61 (4), 262-270.
- [8] Uemichi Y., Nakamura J., Itoh T., Sugika M., Gargorth A. A., Dwyer J.: Ind. Eng. Chem. Res. 1999, 38, 385-390.
- [9] Walendziewsk J. i: Fuel 2002, 81, 473-481.
- [10] Horvat N., F. T. T. Ng: Fuel 1999, 78, 459-470.
- [11] Pinto F., Costa P., Gulyurtlu I., Cabrita I.: J. Anal. Appl. Pyrolysis 1999, 51, 39-55.
- [12] Walendziewski J.: Fuel Process. Technol. 2008, 86, 1265-1278.

- [13] Hájeková E., Bajus M.: J. Anal. Appl. Pyrolysis 2005, 74, 270-281.
- [14] Durand J. P., Boscher Y., Petroff N., Berthelia M.: J. Chromatogr. 1987, 395, 229-240.
- [15] Koželuhová M.: Separácia a analýza produktov z tepelného krakovania polymérov, Diplomová práca, FCHPT-STU, Bratislava, SR 2007.
- [16] Slišková M.: Hodnotenie oktánového čísla benzínov, Bakalársky projekt, FCHPT-STU, Bratislava, SR, 1999.
- [17] Ramadhas A. S., Jayaray S., Muraleedharan C., Padmakumari K.: Renewable Energy 2006, 31 (15), 2524-2533.