

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244811 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438917**

(22) Data zgłoszenia: **2021.09.08**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.03.13 BUP 11/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.03.11 WUP 11/2024**

(51) MKP:

C10L 1/14 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**HANDEREK TECHNOLOGIES SPÓŁKA
Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**ADAM HĄDEREK, Bielsko-Biała, PL
JAN KIRAGA, Mińsk Mazowiecki, PL
MACIEJ KOWALCZYK, Mińsk Mazowiecki, PL
ANNA MATUSZEWSKA, Dosin, PL
ARKADIUSZ CHMIELNIK, Warszawa, PL
KRZYSZTOF BIERNAT, Józefów, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jarosław Kulikowski, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Kompozycja odpadowych tworzyw poliolefinowych i odpadowego polistyrenu, zwłaszcza do wytwarzania komponentów paliw silnikowych

PL 244811 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja odpadowych tworzyw poliolefinowych i odpadowego polistyrenu, która znajduje zastosowanie jako wsad surowcowy, zwłaszcza w procesie wytwarzania komponentów paliw silnikowych. Wytwarzanie komponentów paliw silnikowych z kompozycji według wynalazku przeprowadzane jest na drodze recyklingu chemicznego.

W stanie techniki związanym z dziedziną przedmiotowego rozwiązania znany jest szereg rozwiązań, które ujawniają wykorzystanie odpadowych poliolefin takich jak polietylen, polipropylen, oraz odpadowego polistyrenu do wytwarzania paliw węglowodorowych lub produktu stanowiącego komponent tych paliw.

W polskim opisie patentowym PL 231852 ujawniony jest sposób wytwarzania paliw węglowodorowych z kompozycji odpadowych tworzyw poliolefinowych, w którym to sposobie: odpadowe tworzywa poliolefinowe poddaje się depolimeryzacji w procesie ciągłym, w reaktorze wieżowym z ruchomym wypełnieniem, zawierającym układ grzewczy do ogrzewania dolnej połowy komory reakcyjnej, gdzie produkty depolimeryzacji odbiera się w stanie gazowym wylotem w górnej połowie komory reakcyjnej; a uzyskane produkty depolimeryzacji poddaje się katalitycznemu uwodornieniu i izomeryzacji w atmosferze gazu syntezowego, pod ciśnieniem atmosferycznym, uzyskując mieszaninę paliw węglowodorowych. Ujawniony w publikacji sposób charakteryzuje się tym, że odpadowe tworzywa poliolefinowe miesza się z rozgrzаныmi elementami wypełnienia reaktora wieżowego, do uzyskania na powierzchni elementów wypełnienia cienkiej warstwy uplastycznionego tworzywa, przy czym w procesie depolimeryzacji, uzyskaną mieszaninę wprowadza się strumieniem do komory reaktora od góry komory, natomiast w przeciwnym kierunku od dołu wprowadza się do komory reaktora gaz syntezowy zawierający tlenek węgla (CO) oraz wodór (H_2) w stosunku molowym CO: H_2 wynoszącym od 0,25 do 1,5 : od 0,5 do 3.

W kolejnym dokumencie, którym jest polski opis patentowy PL 216345, przedstawiono sposób termiczno-katalitycznego recyklingu składników polimerowych obejmujących poliolefiny i polistyren, oraz przepracowanych olejów silnikowych, w obecności ditlenku węgla, charakteryzujący się tym, że poliolefiny, polistyren, i przepracowane oleje silnikowe poddawane są procesowi jednocześnie, w stosunku wagowym poliolefin do polistyrenu wynoszącym od 1:1 do 5:1, korzystnie 4:1, i w stosunku wagowym składników polimerowych do oleju wynoszącym od 1:0,8 do 1:1,5, korzystnie 1:1, przy czym proces prowadzi się ewentualnie z dodatkiem pary wodnej. Przedmiotem patentu jest również instalacja do realizacji powyżej opisanego sposobu.

W chińskim zgłoszeniu opisu patentowego CN101148595A opisano proces wytwarzania paliwa gazowego z odpadowych tworzyw sztucznych. Odpadowe tworzywa sztuczne zawierające polietylen, polipropylen, polistyren, itp. są podgrzewane do 150–350°C, tak aby przereagowały w reaktorze krakingu w obecności katalizatora przez 20–90 minut, aby w ten sposób uzyskać gaz z krakingu, a następnie gaz ten jest filtrowany w celu oczyszczenia go i uzyskania paliwa gazowego. Zdaniem autorów wspomnianego zgłoszenia, w porównaniu z dostępną technologią, ujawniony w tej publikacji wynalazek posiada taką zaletę, iż proces tam opisany przebiega w temperaturze niższej o 200–250°C, przy 3–4-krotnie większej szybkości reakcji, co w konsekwencji pozwala osiągnąć ponad 80% oszczędność na źródle energii i znacznie mniejszą konieczność inwestycji. Ujawniony we wspomnianej publikacji wynalazek pozwala wytwarzać czyste paliwo gazowe podobne do gazu ziemnego, które wykazuje przyjazne dla środowiska właściwości.

Zgłoszenie międzynarodowego opisu patentowego WO9506682A1 ujawnia proces wytwarzania benzyny i oleju napędowego z odpadowych tworzyw sztucznych, zwłaszcza z odpadowego polietylenu, polipropylenu lub polistyrenu, oraz aparaturę do przeprowadzenia tego procesu. Proces obejmuje etapy podawania wsadu do wyłaczarki, depolimeryzacji w podwyższonej temperaturze, krakingu katalitycznego, i destylacji frakcyjnej; przy czym proces ten charakteryzuje się zastosowaniem środka depolimeryzującego JG-01, katalizatora krakingu katalitycznego, oraz specjalnie wykonanego reaktora depolimeryzacji do topienia i depolimeryzacji wsadu. Wydajność ekstrakcji benzyny i oleju napędowego wynosi 70% lub więcej. Proces ten jest również odpowiedni do wytwarzania benzyny i oleju napędowego z odpadowego paliwa i pozostałości oleju roślinnego.

Polski opis patentowy PL 204868 ujawnia sposób otrzymywania komponentów paliw z odpadowych poliolefin, który polega na katalitycznym krakingu odpadowych tworzyw poliolefinowych, który prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze około 400°C, wobec katalizatora glinokrzemianowego w takich warunkach, aby zachować stały poziom reagentów w reaktorze i stałą temperaturę. Produkty opuszczające reaktor kierowane są do chłodnicy tak, aby utrzymać założoną temperaturę strumienia par po chłodnicy, zaś kondensat rozdziela się destylacyjnie tak, aby otrzymać komponenty zgodne z określonymi dla paliw wymaganiami.

W międzynarodowym zgłoszeniu opisu patentowego WO 2020/008050 A1 ujawniony został sposób wytwarzania paliwa i dodatkowych węglowodorów z odpadowych tworzyw sztucznych, który to sposób obejmuje etapy takie jak dostarczenie co najmniej jednego tworzywa sztucznego; poddanie wymienionego co najmniej jednego tworzywa sztucznego krakingowi wstępnemu w celu uzyskania pierwszego płynu węglowodorowego; przy czym wymieniony pierwszy płyn węglowodorowy jest gazem; poddanie wymienionego pierwszego gazu węglowodorowego uwodornieniu katalitycznemu w celu uzyskania drugiego płynu węglowodorowego; oraz rozdzielanie na frakcje wymienionego drugiego płynu węglowodorowego w celu uzyskania co najmniej jednego produktu końcowego. Niniejszy wynalazek dotyczy, ponadto, układu recyklingu odpadów do recyklingu odpadowych tworzyw sztucznych do płynnych związków węglowodorowych.

Z polskiego opisu patentowego PL 228362 znany jest sposób termicznego rozkładu odpadowych tworzyw sztucznych i/lub biomasy, który charakteryzuje się tym, że odpadowe tworzywa sztuczne i/lub biomasę poddaje się w reaktorze działaniu temperatury, w obecności swobodnych elementów przestrzennych o rozwiniętej powierzchni własnej, odpornych na temperaturę procesu.

W japońskim zgłoszeniu opisu patentowego JP2009242485A opisany został sposób wytwarzania oleju lekkiego z odpadowych tworzyw sztucznych, umożliwiający wydajne wytwarzanie wysokiej jakości paliwa płynnego z odpadowych tworzyw sztucznych przy niskich kosztach, to znaczy sposób umożliwiający uzyskanie wyższej wydajności otrzymywania składnika w postaci oleju lekkiego przy mniejszym zużyciu wodoru. Ujawniony w tej publikacji sposób obejmuje proces 1 rozdrabniania odpadowych tworzyw sztucznych, aby wytworzyć zawiesinę; proces 2 wstępnego ogrzewania zawiesiny odpadowych tworzyw sztucznych; oraz proces 8 będący dwuetapową reakcją w wysokiej temperaturze i w atmosferze wodoru pod wysokim ciśnieniem; przy czym proces 8 będący dwuetapową reakcją obejmuje proces 3 będący głównie reakcją termolityczną polegającą na wytworzeniu oleju lekkiego z odpadowych tworzyw sztucznych o wysokiej reaktywności, takich jak polistyren, polipropylen, itp., w atmosferze wodoru; oraz obejmuje proces 4 będący głównie uwodornieniem i polegający na wytworzeniu oleju lekkiego z odpadowych tworzyw sztucznych o niskiej reaktywności, takich jak polietylen, poli(chlorek winylu), itp., w atmosferze wodoru i w wyższej temperaturze niż w przypadku procesu 3 będącego głównie reakcją termolityczną 3.

Zgodnie z danymi literaturowymi, obecnie około 70% strumienia odpadowych tworzyw sztucznych stanowią wyroby z poliolefin, w tym polietylenu PE i polipropylenu PP; tym samym efektywne przetwarzanie tych odpadów stało się głównym celem wielu prac badawczych w tej dziedzinie. Na podstawie znanego stanu techniki można stwierdzić, iż obecnie brak jest rozwiązań, które pozwalałyby na efektywne otrzymywanie komponentów paliwowych o wysokiej jakości. Problemem technicznym, przed którym stanęli wynalazcy niniejszego rozwiązania stało się, zatem, nie tylko opracowanie bardziej wydajnego zagospodarowania wspomnianych wcześniej odpadów, ale przede wszystkim uzyskanie, na drodze recyklingu chemicznego, produktów o bardzo wysokiej jakości, która pozwalałaby na ich wykorzystanie jako komponentu paliw handlowych (silnikowych). Tym samym, opracowanie kompozycji wsadu surowcowego, zapewniającej otrzymywanie komponentów o odpowiednich parametrach jakościowych, pozwoliłoby rozwiązać problemy techniczne wynikające z obecnego wykorzystania biokomponentów, które, dzięki niniejszemu rozwiązaniu, można by zastępować w produktach handlowych tańszymi komponentami o jakości komponentów silnikowych. W przeciwieństwie do komponentów paliwowych otrzymywanych z kompozycji według wynalazku, stosowane obecnie biokomponenty (np. bioetanol), zwykle zawierające związki tlenowe, zwłaszcza alkohole, estry, obniżają wartość energetyczną mieszanki paliwowej, czyjej odporność na utlenianie, i jednocześnie nie nadają się do domieszkowania paliwa lotniczego. Dodatkowo, rozwiązanie zaproponowane przez twórców niniejszego wynalazku pozwala na bezpieczne dla środowiska zagospodarowanie odpadowych tworzyw sztucznych. Wykorzystanie jako wsadu surowcowego kompozycji odpadowych tworzyw sztucznych wywiera również korzystny wpływ na ograniczenie przedostawania się tzw. mikroplastiku do środowiska naturalnego.

Nieoczekiwanie okazało się, że na jakość komponentów paliw silnikowych ma wpływ nie tylko technologia przetwarzania odpadowych tworzyw sztucznych, ale również skład surowcowy kompozycji stanowiącej wsad do procesu. W związku z tym, twórcy opracowali kompozycje oparte na odpadowych tworzywach poliolefinowych, w tym polietylenie (PE) i polipropylenie (PP), z określonym dodatkiem odpadowego polistyrenu (PS), które to kompozycje znajdują zastosowanie jako wsad surowcowy w procesie wytwarzania komponentów paliw silnikowych, i jednocześnie zapewniają wysoką jakość otrzymywanych komponentów paliw silnikowych, które oprócz wymienionych zastosowań mogą być również wykorzystywane jako komponent paliw lotniczych.

Istotę wynalazku stanowi kompozycja odpadowych tworzyw poliolefinowych i odpadowego polistyrenu, zwłaszcza do wytwarzania komponentów paliw silnikowych. Kompozycja charakteryzuje się

tym, że polistyrenu w kompozycji mieści się w zakresie od 5% wag. do 15% wag. Pozostałą część kompozycji stanowi polietylen i polipropylen, przy czym wzajemny stosunek wagowy polietylenu i polipropylenu wynosi od 1,0 do 2,0 : od 1,0 do 1,5.

Korzystnie kompozycja składa się z polietylenu, polipropylenu, i polistyrenu o wzajemnym stosunku wagowym od 34 do 63 : od 28 do 57 : od 5 do 15.

Korzystnie kompozycja składa się z polietylenu, polipropylenu, i polistyrenu o wzajemnym stosunku wagowym 60:30:10, przy czym stosunek ten jest szczególnie korzystny jeśli chodzi o właściwości otrzymywanych komponentów paliwowych.

Korzystnie składnikami kompozycji są polietylen, polipropylen i polistyren, wstępnie oczyszczone i rozdrobnione na fragmenty o wielkości od 3 mm x 15 mm do 5 mm x 30 mm.

Korzystnie kompozycja jest jednorodna.

Korzystnie zawartość wilgoci w kompozycji mieści się w zakresie od 7,5% wag. do 20% wag.

Poniżej przedstawione zostały przykłady wykonania kompozycji odpadowych tworzyw poliolefinowych i odpadowego polistyrenu według wynalazku, oraz efekty ich działania.

Przykład wykonania 1 (przykład porównawczy)

W pierwszym przykładzie wykonania, twórcy niniejszego wynalazku przeprowadzili badania porównawcze z zastosowaniem kompozycji odpadowych tworzyw poliolefinowych (nieobjętej zakresem zastrzeżeń patentowych) o następującym składzie:

- polietylen, 60% wag.
- polipropylen, 40% wag.

Materiał wsadowy do reaktora stanowiła powyższa kompozycja odpadowych materiałów polimerowych, które pozyskano z odpadów komunalnych. Materiał, po wstępnym osuszeniu do zawartości wilgoci na poziomie 20% i odsianiu zanieczyszczeń, został pocięty na fragmenty o wielkości 5 mm x 30 mm, a następnie ujednorodniony poprzez mieszanie.

Proces otrzymywania ciekłych komponentów paliwowych z kompozycji według pierwszego przykładu wykonania prowadzono w reaktorze okresowym, wypełnionym pierścieniami Raschiga wykonanymi z aluminium. Proces realizowano pod ciśnieniem atmosferycznym, w przepływie gazu syntezowego ($H_2:CO$ 2:1) jako gazu nośnego z szybkością przepływu $4\text{ dm}^3/\text{min}$. Reaktor zasypywano powyższą kompozycją (w ilości 10 kg) wymieszaną z pierścieniami, po czym ogrzewano ją z szybkością $4^\circ\text{C}/\text{min}$ do uzyskania właściwej temperatury. Proces realizowano nieizotermicznie w zakresie następujących temperatur w reaktorze: 450°C w części dolnej i 360°C w części górnej. Obciążenie reaktora wynosiło 1 kg kompozycji polimerowej na 10 dm^3 pierścieni Raschiga.

W kolejnym etapie realizowano proces uwodornienia. Proces ten przebiegał w reaktorze wypełnionym katalizatorem (platyna oraz pallad osadzone na tlenku glinu), pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 360°C , w atmosferze gazu syntezowego ($H_2:CO$ 2:1) jako czynnika uwodorniającego, przepływającego z szybkością $2\text{ dm}^3/\text{min}$.

Czas realizacji całego procesu wynosił 120 minut. Uzyskana frakcja ciekła została przefiltrowana celem usunięcia zanieczyszczeń i rozdestylowana na frakcję benzynową (wrzącą do 190°C) i frakcję oleju napędowego (wrzącą powyżej 190°C). Następnie, otrzymane frakcje zostały poddane analizie fizykochemicznej. Stopień uwodornienia badano metodą miareczkową oznaczając liczbę bromową. Skład frakcyjny rozdestylowanych frakcji określano za pomocą aparatu do destylacji normalnej HDA 620 firmy Herzog. Temperaturę zapłonu dla frakcji oleju napędowego oznaczano metodą tygła zamkniętego za pomocą aparatu Pensky-Martens firmy Herzog. Skład chemiczny frakcji oznaczano metodą chromatografii gazowej z detektorem masowym. Uzyskana z kompozycji według pierwszego przykładu wykonania frakcja benzynowa, wrząca poniżej 190°C , stanowiła około 28% m/m frakcji szerokiej. Stwierdzono, że frakcja benzynowa ma gęstość $0,737\text{ g/cm}^3$, słabo ulega uwodornieniu w warunkach procesu (wartość liczby bromowej 28,9 g/100 g), i charakteryzuje się wysoką zawartością związków olefinowych (48,48%), determinującą jej podatność na starzenie. Związki parafinowe stanowią w 42,8% jej składu, naftenowe 3,86% zaś aromatyczne 0,00%. Brak węglowodorów aromatycznych w tej frakcji nie pozwala uzyskać wysokiej liczby oktanowej. Badania składu i właściwości fizykochemicznych tej frakcji pozwoliły stwierdzić, że produkt uzyskany z termolizy odpadowych poliolefin według tego przykładu wykonania nie pozwala na zastosowania go jako komponentu benzynowego o wysokiej jakości, między innymi ze względu na brak związków aromatycznych.

Uzyskana z kompozycji według pierwszego przykładu wykonania frakcja wrząca powyżej 190°C charakteryzuje się dobrym stopniem uwodornienia (wartość liczby bromowej 7,2 g/100 g), temperaturą zapłonu 63°C , oraz temperaturą mętnienia wynoszącą 15°C . Wyniki te świadczą o mniejszej zawartości

związków olefinowych niż w przypadku frakcji benzynowej, stosunkowo dużej zawartości związków parafinowych, i małej zawartości lekkich składników oleju napędowego. Uzyskana w tym przykładzie wykonania frakcja olejowa może być wykorzystywana jako komponent oleju napędowego.

Przykład wykonania 2

W celu poprawy właściwości paliwowych frakcji benzynowej otrzymanej w pierwszym przykładzie wykonania, twórcy niniejszego wynalazku w drugim przykładzie wykonania przeprowadzili badania z zastosowaniem kompozycji odpadowych tworzyw poliolefinowych i polistyrenu o następującym składzie:

- polietylen 60% wag.
- polipropylen 30% wag.
- polistyren 10% wag.

Wzajemny stosunek wagowy polietylenu i polipropylenu w tej kompozycji wynosił 2:1. Materiał wsadowy do reaktora stanowiła powyższa kompozycja odpadowych materiałów polimerowych pozyskanych z odpadów komunalnych. Materiał, po wstępnym osuszeniu do zawartości wilgoci na poziomie 15% i mechanicznym odsianiu zanieczyszczeń, został pocięty na fragmenty o wielkości 3 mm x 15 mm, a następnie ujednorodniony poprzez mieszanie. Proces otrzymywania ciekłych komponentów paliwowych z kompozycji według drugiego przykładu wykonania prowadzono w reaktorze okresowym, wypełnionym pierścieniami Raschiga wykonanymi z aluminium. Proces realizowano pod ciśnieniem atmosferycznym, w przepływie gazu syntezowego ($H_2:CO$ 2:1) jako gazu nośnego z szybkością przepływu $4\text{ dm}^3/\text{min}$. Reaktor zasypywano powyższą kompozycją (w ilości 10 kg) wymieszaną z pierścieniami, po czym ogrzewano ją z szybkością $4^\circ\text{C}/\text{min}$ do uzyskania właściwej temperatury. Proces realizowano nieizotermicznie w zakresie następujących temperatur w reaktorze: 450°C w części dolnej i 360°C w części górnej. Obciążenie reaktora wynosiło 1 kg kompozycji polimerowej na 10 dm^3 pierścieni Raschiga. W kolejnym etapie realizowano proces uwodornienia. Proces ten przebiegał w reaktorze wypełnionym katalizatorem (platyna oraz pallad osadzone na tlenku glinu), pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 360°C , w atmosferze gazu syntezowego ($H_2:CO$ 2:1) jako czynnika uwodorniającego, przepływającego z szybkością $2\text{ dm}^3/\text{min}$. Czas realizacji całego procesu wynosił 120 minut. Uzyskana frakcja ciekła została przefiltrowana celem usunięcia zanieczyszczeń i rozdestylowana na frakcję benzynową (wrzącą do 190°C) i frakcję oleju napędowego (wrzącą powyżej 190°C). Następnie, otrzymane frakcje zostały poddane analizie fizykochemicznej. Stopień uwodornienia badano metodą miareczkową oznaczając liczbę bromową. Skład frakcyjny rozdestylowanych frakcji określano za pomocą aparatu do destylacji normalnej HDA 620 firmy Herzog. Temperaturę zapłonu dla frakcji oleju napędowego oznaczano metodą tygla zamkniętego za pomocą aparatu Pensky-Martens firmy Herzog. Skład chemiczny frakcji oznaczano metodą chromatografii gazowej z detektorem masowym.

Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, że skład surowcowy kompozycji według drugiego przykładu wykonania pozwolił zwiększyć zawartość frakcji benzynowej (wrzącej do 190°C), która stanowiła 40,6% V/V frakcji szerokiej. Wartość liczby bromowej tej frakcji wynosiła 29,3 g/100 g, zawartość związków parafinowych była na poziomie 24,89%, zaś olefinowych 34,54%. Zastosowanie polistyrenu w materiale wsadowym spowodowało zwiększenie we frakcji benzynowej zawartości węglowodorów aromatycznych (będących nośnikami liczby oktanowej) do stężenia 35,68%. Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że produkt termolizy odpadowych poliolefin z udziałem odpadowego polistyrenu pozwala uzyskać komponent benzynowy o bardzo dobrej jakości.

Otrzymana frakcja oleju napędowego z kompozycji według drugiego przykładu wykonania zawiera niewielką ilość związków nienasyconych, o czym świadczy wartość liczby bromowej (4,10 g/100 g). Niewielka zawartość olefin daje możliwość łatwego ustabilizowania tej frakcji za pomocą dodatków przeciwutleniających. Frakcja ta charakteryzuje się także wysoką temperaturą zapłonu (72°C) i stosunkowo wysoką temperaturą mętnienia (17°C). Wartości tych parametrów świadczą o małej zawartości niskowrzących składników oleju napędowego, oraz o większej zawartości węglowodorów o dłuższych łańcuchach węglowych. W tej frakcji stwierdzono także obecność związków aromatycznych. Temperatura początku destylacji wynosząca 170°C i odparowanie 85% próbki do 340°C mieszczą się w zakresie przyjętym dla standardowego oleju napędowego. Tak więc, można stwierdzić, że badana frakcja jest dobrym komponentem oleju napędowego.

W celu określenia wpływu uzyskanych komponentów paliwowych na jakość paliw, z kompozycji według drugiego przykładu wykonania, przygotowano ich 5% (V/V) mieszanki z różnymi paliwami. Do badań wybrano:

- surową benzynę pozbawioną wszelkich dodatków i biokomponentów;
- surowy olej napędowy pozbawiony wszelkich dodatków i biokomponentów;

- benzynę handlową, która zawierała pełny pakiet dodatków, w tym biokomponenty;
- handlowy olej napędowy, który zawierał pełny pakiet dodatków, w tym biokomponenty.

Paliwa wyjściowe oraz ich mieszanki poddano badaniom w celu sprawdzenia czy spełniają one stawiane im wymagania. Wyniki badań dla benzyn zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki badań benzyn

Nazwa badanej cechy	Jednostka	Wartości wymagane	Wynik		
			Surowa benzyna (bez dodatków)	Surowa benzyna + 5% frakcji benzynowej otrzymanej z drugiego przykładu wykonania	Benzyna handlowa + 5% frakcji benzynowej otrzymanej z drugiego przykładu wykonania
Liczba oktanowa badawcza, RON	-	min. 95,0	94,3	93,8	95,7
Liczba oktanowa motorowa, MON	-	min. 85,0	84,3	83,4	85,5
Gęstość w temperaturze 15°C	kg/m ³	min. 720,0 max. 775,0	748,4	750,3	749,2
Zawartość siarki	mg/kg	max. 10,0	9,8	9,3	8,7
Stabilność oksydacyjna	minuty	min. 360	>360	>360	>360
Zawartość żywicy obecnych (po przemyciu rozpuszczalnikami)	mg/100 ml	max. 5	<1	<1	2,5
Badanie działania korodującego na miedź (3h w T = 50°C)	klasa	klasa 1	klasa 1a	klasa 1a	klasa 1a
Wygląd	-	jasny i przezroczysty	jasny i przezroczysty	jasny i przezroczysty	jasny i przezroczysty
Zawartość węglowodorów typu:	%(V/V)	max. 18,0 max. 35,0	7,6 33,3	8,2 30,4	9,8 31,3
- olefiny					
- aromaty					

Zawartość benzenu	%(VM)	max. 1,00	0,50	0,50	0,52	0,51
Zawartość tlenu	%(m/m)	max. 2,7	0,50	0,47	1,79	1,88
Zawartość związków tlenowych:	%(VM)	max. 3,0 max. 5,0	<0,17 <0,17 <0,17 <0,17 <0,17 2,9 <0,17	<0,17 <0,17 <0,17 <0,17 <0,17 2,8 <0,17	<0,17 4,1 <0,17 <0,17 <0,17 1,6 <0,17	<0,17 3,9 <0,17 <0,17 <0,17 1,5 <0,17
- metanol						
- etanol						
- alkohol izopropylowy						
- alkohol izobutylový						
- alkohol tertbutylowy						
- etery (z 5 lub więcej atomami C)						
- inne związki tlenowe						
Prężność par (VP)	kPa	min. 45,0 max. 90,0	57,0	53,9	59,2	57,0
Destylacja:						
- % odparowania do 70°C, E70	%(VM)	24,0 – 52,02	30,6	27,3	39,1	36,4
- % odparowania do 100°C, E100	%(VM)	46,0 – 72,0	51,4	48,5	55,5	53,2
- % odparowania do 150°C, E150	%(VM)	min. 75,0	78,6	77,9	83,6	83,2
- temperatura końca destylacji	°C	max. 210	213,2	209,8	202,8	206,8
- pozostałość po destylacji	%(VM)	max. 2	1,4	1,4	1,3	1,4
Indeks lotności, VLI	-	max. 1164	784,2	730,1	865,7	824,8

Dane przedstawione w tabeli 1 wskazują, że surowa benzyna nie spełnia wszystkich wymagań normatywnych, co jest spowodowane najprawdopodobniej brakiem dodatków. Generalnie, dodatek frakcji benzynowej otrzymanej w tym przykładzie wykonania, ze względu na małą zawartość najniższych wrzących składników benzyny (ich znaczna część przeszła do fazy gazowej), powoduje nieznaczny wzrost gęstości paliw, obniżenie prężności par i indeksu lotności, a także obniżenie zawartości niskowrzących frakcji oznaczanych metodą destylacyjną. Ze względu na obecność w tej frakcji znacznej ilości związków nienasyconych, jej wprowadzenie do benzyn poskutkowało wzrostem zawartości olefin. Z kolei, brak związków tlenowych we frakcji benzynowej spowodował nieznaczne obniżenie zawartości

tych związków w mieszankach. Zaobserwowano także nieznaczne obniżenie wartości liczb oktanowych po wprowadzeniu badanej frakcji do mieszanek. Można zatem stwierdzić, że wprowadzenie do benzyn 5% frakcji benzynowej według przykładu wykonania nie wpływa negatywnie na jakość paliw, a nawet w przypadku temperatury końca destylacji benzyny surowej, poprawia ten parametr do wielkości spełniającej wymagania normatywne. Benzyna handlowa z 5% V/V frakcji benzynowej według przykładu wykonania spełnia wymagania jakościowe przewidziane dla tego typu produktów.

W tabeli 2 zestawiono wyniki badań właściwości olejów napędowych bez dodatku frakcji olejowej otrzymanej z kompozycji według drugiego przykładu wykonania, oraz z 5% zawartością frakcji olejowej otrzymanej z kompozycji według drugiego przykładu wykonania.

Tabela 2. Wyniki badań olejów napędowych

Nazwa badanej cechy	Jednostka	Wartości wymagane	Wynik			
			Surowy olej napędowy	Surowy olej napędowy + 5% frakcji olejowej otrzymanej z kompozycji według drugiego przykładu wykonania	Handlowy olej napędowy	Handlowy olej napędowy + 5% frakcji olejowej otrzymanej z kompozycji według drugiego przykładu wykonania
Liczba cetanowa	-	min. 51,0	51,7	51,5	51,0	51,7
Indeks cetanowy	-	min. 46,0	52,9	53,3	51,7	52,4
Gęstość w temperaturze 15°C	kg/m ³	820,0 – 845,0	831,8	830,7	838,5	837,2
Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	%(m/m)	max. 8,0	2,1	2,1	2,4	3,4
Zawartość siarki	mg/kg	max. 10,0	8,0	8,7	6,0	6,0
Temperatura zapłonu	°C	powyżej 55,0	61,0	61,5	62,5	62,5
Pozostałość po koksowaniu (z 10% pozostałości destylacyjnej)	%(m/m)	max. 0,30	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Pozostałość po spopieleniu	%(m/m)	max. 0,010	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Zawartość wody	%(m/m)	max. 0,020	0,003	0,004	0,006	0,005
Zawartość zanieczyszczeń	mg/kg	max. 24	<12	23,0	<12	<12
Badanie działania korodującego na miedź (3h w temperaturze 50°C)	klasa	klasa 1	klasa 1a	klasa 1a	klasa 1a	klasa 1a

Zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME)	%(V/V)	max. 7,0	0,55	0,51	6,5	6,1
Stabilność oksydacyjna	g/m ³	max. 25	3	6	2	2
	h	min. 20	>30	21,8	>30	>30
Smarność, średnica śladu zużycia (WSD) w temperaturze 60°C	µm	max. 460	230	220	240	260
Lepkość w temperaturze 40°C	mm ² /s	2,000 – 4,500	2,587	2,586	2,747	2,742
Skład frakcyjny:						
- do temp. 250°C destyluje	%(V/V)	<65	39,3	39,2	36,4	36,0
- do temp. 350°C destyluje	%(V/V)	min. 85	94,2	93,9	93,8	93,8
- 95 %(V/V) destyluje do temperatury	°C	max. 360	353,4	355,0	354,3	354,5
Temperatura zablokowania zimnego filtra	°C	max. -10 (okres przebiegu wy) max. 0 (okres letni)	- 25	-19	-5	-5

Jak pokazują wyniki badań mieszanek oleju napędowego z 5% zawartością frakcji olejowej otrzymanej z kompozycji według drugiego przykładu wykonania (tabela 2), wprowadzenie frakcji oleju napędowego powoduje niewielkie obniżenie gęstości, co najprawdopodobniej jest związane z większą za-

wartości lżejszych węglowodorów w tej frakcji. Frakcja oleju napędowego otrzymana z kompozycji według drugiego przykładu wykonania nie zawiera estrów, dlatego jej wprowadzenie do oleju napędowego zmniejsza zawartość FAME (estry metylowe kwasów tłuszczowych) w mieszanke z handlowym olejem napędowym. Ze względu na zawartość węglowodorów nienasyconych, badana frakcja z odpadowych tworzyw sztucznych charakteryzuje się mniejszą stabilnością oksydacyjną niż surowy olej napędowy i jej domieszka do tego paliwa powoduje obniżenie wartości tego parametru. Jednakże, jak wskazuje na to mieszanina z handlowym olejem napędowym, wprowadzenie pakietu dodatków (w tym przeciwutleniaczy) stabilizuje paliwo na tyle, że w warunkach testowych, wartość parametru obrazującego stabilność oksydacyjną nie ulega zmianie. Frakcja pozyskana z odpadów polimerowych powoduje podwyższenie temperatury zablokowania zimnego filtra, co widać w przypadku surowego oleju napędowego. Jednakże, dla oleju handlowego, który jest olejem letnim, wielkość tego parametru pozostaje bez zmiany. Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają stwierdzić, że 5% V/V domieszka frakcji oleju napędowego do paliwa handlowego, otrzymana z kompozycji według drugiego przykładu wykonania, nie powoduje zmiany badanych właściwości paliwa, i pozwala na jej zastosowanie jako komponentu paliwowego.

Przykład wykonania 3

W trzecim przykładzie wykonania, twórcy niniejszego wynalazku przeprowadzili badania z zastosowaniem kompozycji odpadowych tworzyw poliolefinowych i odpadowego polistyrenu o następującym składzie:

- polietylen 47,5% wag.
- polipropylen 47,5% wag.
- polistyren 5% wag.

Wzajemny stosunek wagowy polietylenu i polipropylenu w tej kompozycji wynosił 1:1. Materiał wsadowy do reaktora stanowiła powyższa kompozycja odpadowych materiałów polimerowych pozyskanych z odpadów komunalnych. Materiał, po wstępnym osuszeniu do zawartości wilgoci na poziomie 20% i mechanicznym odsianiu zanieczyszczeń, został pocięty na fragmenty o wielkości 5 mm x 30 mm, a następnie ujednorodniony poprzez mieszanie. Proces otrzymywania ciekłych komponentów paliwowych z kompozycji według trzeciego przykładu wykonania prowadzono w reaktorze okresowym, wypełnionym pierścieniami Raschiga wykonanymi z aluminium. Proces realizowano pod ciśnieniem atmosferycznym, w przepływie gazu syntezowego ($H_2:CO$ 2:1) jako gazu nośnego z szybkością przepływu $4\text{ dm}^3/\text{min}$. Reaktor zasypywano powyższą kompozycją (w ilości 10 kg) wymieszaną z pierścieniami, po czym ogrzewano ją z szybkością $4^\circ\text{C}/\text{min}$ do uzyskania właściwej temperatury. Proces realizowano nieizotermicznie w zakresie następujących temperatur w reaktorze: 450°C w części dolnej i 360°C w części górnej. Obciążenie reaktora wynosiło 1 kg kompozycji polimerowej na 10 dm^3 pierścieni Raschiga.

W kolejnym etapie realizowano proces uwodornienia. Proces ten przebiegał w reaktorze wypełnionym katalizatorem (platyna oraz pallad osadzone na tlenku glinu), pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 360°C , w atmosferze gazu syntezowego ($H_2:CO$ 2:1) jako czynnika uwodorniającego, przepływającego z szybkością $2\text{ dm}^3/\text{min}$. Czas realizacji całego procesu wynosił 120 minut. Uzyskana frakcja ciekła została przefiltrowana celem usunięcia zanieczyszczeń i rozdestylowana na frakcję benzynową (wrzącą do 190°C) i frakcję oleju napędowego (wrzącą powyżej 190°C). Następnie, otrzymane frakcje zostały poddane analizie fizykochemicznej. Stopień uwodornienia badano metodą miareczkową oznaczając liczbę bromową. Skład frakcyjny rozdestylowanych frakcji określano za pomocą aparatu do destylacji normalnej HDA 620 firmy Herzog. Temperaturę zapłonu dla frakcji oleju napędowego oznaczano metodą tygła zamkniętego za pomocą aparatu Pensky-Martens firmy Herzog. Skład chemiczny frakcji oznaczano metodą chromatografii gazowej z detektorem masowym.

Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, że zawartość frakcji benzynowej (wrzącej w zakresie $25\text{--}190^\circ\text{C}$), wynosiła 36,1% V/V frakcji szerokiej. Wartość liczby bromowej tej frakcji wynosiła 26,1 g/100 g, zawartość związków parafinowych była na poziomie 31,22%, zaś olefinowych 33,78%. Zawartości węglowodorów aromatycznych (będących nośnikami liczby oktanowej) wynosiła 30,31%. Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że produkt termolizy poliolefin z udziałem odpadowego polistyrenu pozwala uzyskać komponent benzynowy o bardzo dobrej jakości.

Otrzymana frakcja oleju napędowego z kompozycji według trzeciego przykładu wykonania zawiera niewielką ilość związków nienasyconych, o czym świadczy wartość liczby bromowej (6,30 g/100 g). Niewielka zawartość olefin daje możliwość łatwego ustabilizowania tej frakcji za pomocą dodatków przeciwutleniających. Frakcja ta charakteryzuje się także wysoką temperaturą zapłonu (71°C) i stosunkowo

wysoką temperaturą mętnienia (15°C). Wartości tych parametrów świadczą o małej zawartości niskowrzących składników oleju napędowego oraz o większej zawartości węglowodorów o dłuższych łańcuchach węglowych. W tej frakcji stwierdzono także obecność związków aromatycznych. Temperatura początku destylacji wynosząca 185°C i odparowanie 85% próbki do 340°C mieszczą się w zakresie przyjętym dla normowego oleju napędowego. Tak więc, można stwierdzić, że badana frakcja jest dobrym komponentem oleju napędowego.

Przykład wykonania 4

W czwartym przykładzie wykonania twórcy niniejszego wynalazku przeprowadzili badania z zastosowaniem kompozycji odpadowych tworzyw poliolefinowych i odpadowego polistyrenu o następującym składzie:

- polietylen 34% wag.
- polipropylen 51% wag.
- polistyren 15% wag.

Wzajemny stosunek wagowy polietylenu i polipropylenu w tej kompozycji wynosił blisko 1:1,5. Materiał wsadowy do reaktora stanowiła powyższa kompozycja odpadowych materiałów polimerowych pozyskanych z odpadów komunalnych. Materiał po wstępnym osuszeniu do zawartości wilgoci na poziomie 20% i mechanicznym odsianiu zanieczyszczeń, został pocięty na fragmenty o wielkości 5 mm x 30 mm, a następnie ujednorodniony poprzez mieszanie. Proces otrzymywania ciekłych komponentów paliwowych z kompozycji według czwartego przykładu wykonania prowadzono w reaktorze okresowym, wypełnionym pierścieniami Raschiga wykonanymi z aluminium. Proces realizowano pod ciśnieniem atmosferycznym, w przepływie gazu syntezowego ($H_2:CO$ 2:1) jako gazu nośnego z szybkością przepływu 4 dm³/min. Reaktor zasypywano powyższą kompozycją (w ilości 10 kg) wymieszaną z pierścieniami, po czym ogrzewano ją z szybkością 4°C/min do uzyskania właściwej temperatury. Proces realizowano nieizotermicznie w następującym zakresie temperatur w reaktorze: 450°C w części dolnej i 360°C w części górnej. Obciążenie reaktora wynosiło 1 kg kompozycji polimerowej na 10 dm³ pierścieni Raschiga. W kolejnym etapie realizowano proces uwodornienia. Proces ten przebiegał w reaktorze wypełnionym katalizatorem (platyna oraz pallad osadzone na tlenku glinu), pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 360°C, w atmosferze gazu syntezowego ($H_2:CO$ 2:1) jako czynnika uwodorniającego, przepływającego z szybkością 2 dm³/min. Czas realizacji całego procesu wynosił 120 minut. Uzyskana frakcja ciekła została przefiltrowana celem usunięcia zanieczyszczeń i rozdestylowana ręcznie na frakcję benzynową (wrzącą do 190°C) i frakcję oleju napędowego (wrzącą powyżej 190°C). Następnie, otrzymane frakcje zostały poddane analizie fizykochemicznej. Stopień uwodornienia badano metodą miareczkową oznaczając liczbę bromową. Skład frakcyjny rozdestylowanych frakcji określano za pomocą aparatu do destylacji normalnej HDA 620 firmy Herzog. Temperaturę zapłonu dla frakcji oleju napędowego oznaczano metodą tygla zamkniętego za pomocą aparatu Pensky-Martens firmy Herzog. Skład chemiczny frakcji oznaczano metodą chromatografii gazowej z detektorem masowym.

Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, że zawartość frakcji benzynowej (wrzącej w zakresie 25–190°C), wynosiła 53,3% V/V frakcji szerokiej. Wartość liczby bromowej tej frakcji wynosiła 33,9 g/100 g, zawartość związków parafinowych była na poziomie 25,41%, zaś olefinowych 29,52%. Zawartości węglowodorów aromatycznych (będących nośnikami liczby oktanowej) wynosiła 41,23%. Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że produkt termolizy poliolefin z udziałem polistyrenu pozwala uzyskać komponent benzynowy o bardzo dobrej jakości.

Otrzymana frakcja oleju napędowego z kompozycji według czwartego przykładu wykonania zawiera pewną ilość związków nienasyconych, o czym świadczy wartość liczby bromowej (7,01 g/100 g). Niewielka zawartość olefin daje możliwość łatwego ustabilizowania tej frakcji za pomocą dodatków przeciwutleniających. Frakcja ta charakteryzuje się także wysoką temperaturą zapłonu (72°C) i korzystną temperaturą mętnienia (-2°C). Wartości tych parametrów świadczą o małej zawartości niskowrzących składników oleju napędowego oraz o niezbyt dużej zawartości węglowodorów o dłuższych łańcuchach węglowych. W tej frakcji stwierdzono także obecność związków aromatycznych. Temperatura początku destylacji wynosząca 190°C i koniec destylacji w temperaturze 306°C mieszczą się w zakresie przyjętym dla normowego oleju napędowego. Tak więc, można stwierdzić, że badana frakcja jest dobrym komponentem oleju napędowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja odpadowych tworzyw poliolefinowych i odpadowego polistyrenu, zwłaszcza do wytwarzania komponentów paliw silnikowych, **znamienna tym**, że zawartość polistyrenu w kompozycji mieści się w zakresie od 5% wag. do 15% wag., a pozostałą część kompozycji stanowi polietylen i polipropylen, przy czym wzajemny stosunek wagowy polietylenu i polipropylenu wynosi od 1,0 do 2,0 : od 1,0 do 1,5.
2. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że składa się z polietylenu, polipropylenu, i polistyrenu o wzajemnym stosunku wagowym od 34 do 83 : od 28 do 57 : od 5 do 15.
3. Kompozycja według zastrz. 2, **znamienna tym**, że składa się z polietylenu, polipropylenu, i polistyrenu o wzajemnym stosunku wagowym 60:30:10.
4. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jej składnikami są polietylen, polipropylen i polistyren, wstępnie oczyszczone i rozdrobnione na fragmenty o wielkości od 3 mm x 15 mm do 5 mm x 30 mm.
5. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jest jednorodna.
6. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawartość wilgoci w kompozycji mieści się w zakresie od 7,5% wag. do 20% wag.