

HYDROGENAČNÍ RAFINACE STŘEDNÍCH DESTILÁTŮ S PŘÍDAVKEM PYROLÝZNÍHO OLEJE Z DEPOLYMERIZACE PLASTŮ

Zbuzková B., Jaklová K., Vráblík A., Černý R.

Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum a.s., Areál Chempark, 436 70, Litvínov – Záluží 1,
e-mail: karolina.jaklova@unicre.cz

Jedním z využívaných produktů chemické recyklace jsou střední frakce olejů pocházejících z pyrolýzy tříděných odpadních plastů. Pro optimální nastavení podmínek pyrolýzy je vhodné využití plastů separovaných podle složení, proto je nutné plastový odpad před zpracováním sofistikovaně třídít. Tato práce se zabývá vlivem přídavku alternativních surovin ke standardnímu nástřiku na hydrogenaci středních destilátů. Konkrétně jsou zde studovány vlivy dvou středních frakcí získaných z pyrolýzního oleje pocházejícího z depolymerizace polystyrenu a ze zpracování směsi polypropylenu a polyethylenu. Sledován je vliv jak na kvalitu produktů hydrogenace, tak i na aktivitu odsiřovacího katalyzátoru. Aktivitu katalyzátoru lze posoudit pomocí změny reakční teploty, při které je dosaženo obsahu síry v produktu $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, což je současný limit pro obsah síry v motorové naftě. Aby bylo dosaženo uvedeného limitu, přídavek alternativní suroviny z pyrolýzy odpadních plastů musí být kompenzován zvýšením reakční teploty o $6 \text{ }^\circ\text{C}$. Přídavkem středních frakcí z pyrolýzního oleje do zpracovávané suroviny také došlo ke snížení aktivity katalyzátoru. Přídavek střední frakce z pyrolýzního oleje z polystyrenu musí být, po změně nástřiku na standardní surovinu, kompenzován zvýšením reakční teploty o $3 \text{ }^\circ\text{C}$, u střední frakce z pyrolýzního oleje ze směsi polypropylenu a polyethylenu činilo toto zvýšení $6 \text{ }^\circ\text{C}$. Produkty hydrogenace splňovaly požadavky na kvalitu motorové nafty dle normy ČSN EN 590. Obě testované alternativní suroviny se ukázaly jako použitelné pro produkci středních destilátů v 5 % přídavku ke standardně používané surovině.

Klíčová slova: katalytická hydrogenační rafinace, alternativní suroviny, pyrolýza plastů, polystyren, polypropylen, polyethylen

Došlo 22. 05. 2020, přijato 04. 09. 2020

1. Úvod

Jedním z možných směrů, v rámci trendu cirkulární ekonomiky, kterým se může dnešní rafinérský průmysl ubírat, je využívání biopaliv připravených z odpadních surovin a biopaliv vyšších generací a jejich zpracování na výrobky s vyšší přidanou hodnotou. Vedle toho také druhotné zpracování odpadních materiálů přispívá ke snižování množství odpadu ukládaného na skládky, a zároveň může sloužit k získání alternativních materiálů, poloproduktů či paliv. Obvyklým zpracováním odpadních materiálů je jejich spalování, při kterém je získávána energie v podobě tepla. Odpadní materiály, především polymerního charakteru, ale skrývají daleko vyšší užitnou hodnotu a větší energetický potenciál. Vezmeme-li v úvahu množství získané energie, tak se lépe než spalování odpadního materiálu jeví jeho zpracování pomocí procesu pyrolýzy s následným využitím kapalných či plyných produktů.

Pyrolýza je ve své podstatě termické zpracování suroviny za nepřístupu médií obsahujících kyslík. Při použití specifických podmínek je odpadní surovina přepracována na pyrolýzní plyn, pyrolýzní olej a pevný zbytek [1]. Všechny tyto produkty pyrolýzy mají své využití. Pyrolýzní olej lze například využít pro výrobu paliv či jako vstupní surovinu pro výrobu chemikálií. Většina plastového odpadu z domácností je z polypropylenu, polyethylenu a polystyrenu [2]. Z důvodu jednoduššího zpracování a udržení stabilních podmínek během pyrolýzy jsou odpadní plasty tříděny na polystyren (PS), polypropylen

(PP), polyethylen s vysokou a nízkou hustotou (HDPE, LDPE), polyethylentereftalát (PET) a polyvinylchlorid (PVC). Problematická je zejména pyrolýza PVC kvůli chloru obsaženému v jeho molekule [3]. Během pyrolýzy jsou tvořeny sloučeniny chlóru, zejména kyselina chlorovodíková, což má následně korozivní účinky na pyrolýzní jednotku a také je tím snížena uplatnitelnost kapalného produktu jako paliva [4]. Použití výsledného kapalného produktu jeho pyrolýzy v rafinériích je pak problematické [3].

Motorová nafta je vyráběna mísením vhodných středněvroucích destilátů. Ty jsou získávány z atmosférické destilace ropy či z procesů termického a katalytického krakování a katalytického hydrokrakování výševroucích ropných frakcí a zbytků. Za střední destiláty se obvykle považují frakce vroucí v rozmezí teplot $180\text{--}360 \text{ }^\circ\text{C}$. Kvalitativní parametry takto získané směsi středních destilátů pak závisí především na vlastnostech zpracovávané ropy a na použitých technologických procesech. Jelikož tyto destiláty mají obvykle vyšší obsah síry, než je předepsáno u motorové nafty, podrobují se katalytické hydrogenační rafinaci. V členských zemích Evropské unie (EU) se postupně snižoval limit obsahu síry v motorové naftě až na současných $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [5].

Pyrolýzní produkt z odpadních surovin jako alternativní surovina, přidávaný v určitém množství do procesu hydrogenační rafinace, má potenciál přispět ke snížení množství ukládaných odpadních materiálů a ke zvýšení recyklovatelnosti surovin ropného původu.

Již byly zkoumány pyrolýzní oleje z pneumatik a plastů a bylo zjištěno, že oba jsou schopné provozu v dieslových motorech a jejich palivové vlastnosti jsou srovnatelné s naftou. Pyrolýzní olej z pneumatik obsahuje velké množství aromatických látek a až 1,4 % obsahu síry. Pyrolýzní olej z plastů zase může obsahovat velké množství chloru, pokud se jedná o netříděnou směs plastů [1].

Pyrolýzní produkt ale obsahuje kromě různých heteroatomů také velké množství nenasycených uhlovdíků. Právě tento vysoký obsah nenasycených uhlovdíků má za následek snížení stability nástřiku s možností vzniku polymerních či koksotvorných úsad a zanášení vrchních částí katalytické vrstvy. Při katalytické hydrogenaci tedy nedochází jen ke snížení obsahu síry ve vstupní surovině, ale dochází také k odstranění nežádoucích heteroatomů (dusík, kyslík) a k hydrogenaci nestabilních dvojných vazeb. Tím se zvyšuje spotřeba vodíku, která může vést k rychlejší deaktivaci spodní části katalytické náplně.

Katalytická hydrogenační rafinace se obvykle provádí v rozmezí teplot 340-380 °C a tlaku 3-8 MPa, v přítomnosti vodíku v množství 80-400 m³.m⁻³ suroviny. Pro tento proces jsou používány bifunkční katalyzátory, obvykle na bázi sulfidů molybdenu s promotorem, kterým bývá nejčastěji kobalt nebo nikl. Jako nosič aktivní fáze se používá gama alumina. Katalyzátory jsou vyráběny obvykle „na míru“ jednotlivým procesům a charakteru zpracovávaných surovin. Kvalita katalyzátoru má vliv na délku provozního cyklu katalyzátoru, kvalitu výsledných produktů i ekonomiku celého procesu. Obvykle během procesu dochází k postupnému snižování aktivity katalyzátoru, která musí být kompenzována zvyšováním reakční teploty [6, 7].

Cílem experimentu popsaného v této práci bylo sledování vlivu přidavku alternativních středních destilátů z pyrolýzy plastů na kvalitu vznikajících produktů a na aktivitu katalyzátorů. Konkrétně byl v prvním testu studován vliv střední frakce z pyrolýzního oleje pocházejícího z polystyrenu (dále jen PyOil-PS) a ve druhém testu střední frakce z pyrolýzního oleje pocházejícího ze směsi polypropylenu a polyethylenu (dále jen PyOil-PP/PE). Vzhledem ke skutečnosti, že výsledky stejného experimentu nebyly publikovány, nelze naše výsledky srovnávat s výsledky jiných autorů.

Reakční teplota hydrorafinace byla řízena tak, aby bylo dosaženo obsahu síry v produktu 10 mg.kg⁻¹

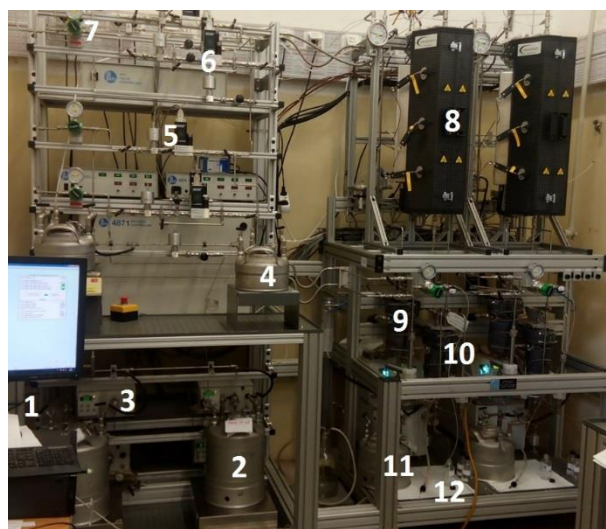
2. Experimentální část

2.1. Testovací jednotka

Katalytická hydrogenační rafinace standardní suroviny s přidavkem 5 % hm. PyOil-PS či PyOil-PP/PE byla provedena na čtvrt-provozní průtočné jednotce se souproutým uspořádáním toku suroviny a vodíku. Reaktor je opatřený keramickým pláštěm s topnými tělesy ve třech zónách. Teploty jednotlivých topných zón byly sledovány pomocí tří vnějších termočlánků umístěných z boku na plášti reaktoru. Teploty v katalytickém loži byly

sledovány a řízeny pomocí termosondy se šesti termočlánky. Reaktor byl dlouhý 838 mm s vnitřním průměrem 9,4 mm. Surovina byla nastříkována z váženého zásobníku se záznamem okamžité i průměrné hmotnosti nástřiku. Katalytické lože umístěné v reaktoru bylo složeno ze směsi komerčního katalyzátoru typu CoMo/Al₂O₃ a inertního materiálu (karbid křemíku). Pod katalytickým ložem byl umístěn karbid křemíku, čímž bylo katalytické lože umístěno do izotermní oblasti reaktoru. Podobně byla nad katalytickým ložem vrstva hrubšího karbidu křemíku, která sloužila k předeřevu, míchání suroviny s vodíkem a rovnoměrné distribuci reakční směsi. Průběh pokusů byl řízen a monitorován prostřednictvím softwaru SpecView. Experimenty byly realizovány v rozmezí reakčních teplot 345-357 °C, při konstantním parciálním tlaku vodíku 3,5 MPa, poměru vodíku k surovině 300 m³.m⁻³ a WHSV 1,0 kg.l_{kat}⁻¹.h⁻¹. Jednotka s popisky jednotlivých částí je uvedena na obr. 1.

Surovina byla vedena na hlavu reaktoru, kde se mísila s proudem vodíku. Dále postupovala přes vrstvu inertního materiálu do katalytického lože a po průchodu další vrstvou inertního materiálu umístěnou u dna reaktoru byly produkty vedeny do vysokotlakého odlučovače, kde byla oddělena část plynných uhlovdíků.



Obr. 1 Testovací jednotka (1 – PC se softwarem SpecView, 2 – zásobník na surovinu s váhou, 3 – čerpadlo suroviny, 4 – zásobník pro sířící surovinu, 5 – regulátor průtoku vodíku, 6 – regulátor průtoku dusíku, 7 – regulátor tlaku, 8 – izolovaný reaktor se skráceným ložem katalyzátoru, 9 – vysokotlaký separátor, 10 – nízkotlaký separátor, 11 – louhová pračka, 12 – praní odebraných vzorků dusíkem).

Fig. 1 Testing unit (1 – PC with SpecView software, 2 – feedstock cartridge, 3 – feedstock pump, 4 – container for sulfiding feedstock, 5 – hydrogen flow regulator, 6 – nitrogen flow regulator, 7 – pressure regulator, 8 – reactor, 9 – high pressure separator, 10 – low pressure separator, 11 – acid gas cleaning, 12 – washing of samples with nitrogen).

Kapalný produkt byl z vysokotlakého odlučovače následně automaticky přepouštěn do nízkotlakého odlučovače, kde došlo k uvolnění další části plynných produktů. Z nízkotlakého odlučovače byly produkty vedeny přímo do vzorkovnic, ve kterých byly probublávány proudem dusíku pro odstranění sulfanu. Kapalné produkty byly odebrány každé tři hodiny. Plynné produkty z odlučovačů byly spojeny a vedeny do louhové pračky a odtud následně přes průtokoměr do odplynu.

2.2. Použité suroviny

V tabulce tab. 1 je uvedeno analytické hodnocení použitých výchozích surovin, v tab. 2 pak standardní suroviny s přídavkem alternativních komponent.

Tab. 1 Analýza vstupních surovin

Tab. 1 Feedstock analysis

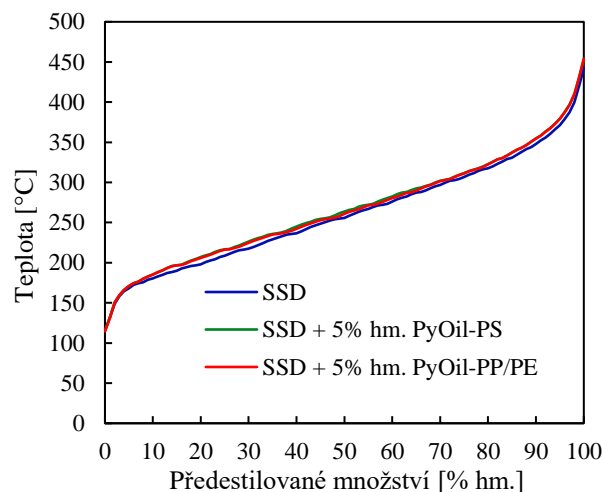
Parametr	SSD	PyOil-PS	PyOil-PP/PE
Hustota při 15°C (kg.m ⁻³)	835,8	992,0	833,6
Index lomu při 20°C	1,4633	1,5785	1,4679
Barva - ASTM	0,6	4,0	3,7
Obsah síry (mg.kg ⁻¹)	7444	883	29,5
Obsah dusíku (mg.kg ⁻¹)	109	1918	173
Obsah chloru (mg.kg ⁻¹)	<1	59,8	49,9
Obsah uhlíku (%)	86,3	91,7	86,8
Obsah vodíku (%)	13,6	8,35	13,1
Cloud Point (°C)	-8	nst	-25
Pour Point (°C)	-22	-50	-39
CFPP (°C)	-12	-23	-22
Bod anilínový (°C)	61	23	61
Monoaromáty (% hm.)	20,5	10,4	8,6
Diaromáty (% hm.)	7,0	51,5	9,0
Polyaromáty (% hm.)	0,4	15,2	2,8

Tab. 2 Analýza standardní suroviny s přídavkem 5 % hm. alternativních komponent

Tab. 2 Analysis of standard feedstock with 5 wt% addition of alternative components

Parametr	SSD + 5% PyOil-PS	SSD + 5% PyOil-PP/PE
Hustota při 15°C (kg.m ⁻³)	838,5	834,3
Index lomu při 20°C	1,4663	1,4619
Barva - ASTM	1,2	0,9
Obsah síry (mg.kg ⁻¹)	7207	7103
Obsah dusíku (mg.kg ⁻¹)	236	173
Obsah chloru (mg.kg ⁻¹)	2,2	2,1
Obsah uhlíku (%)	87,1	86,9
Obsah vodíku (%)	13,2	13,7
Cloud Point (°C)	-7	-8
Pour Point (°C)	-30	-31
CFPP (°C)	-12	-12
Bod anilínový (°C)	62	64
Monoaromáty (% hm.)	22,1	21,7
Diaromáty (% hm.)	9,3	6,6
Polyaromáty (% hm.)	0,7	0,4

Z hlediska přítomnosti heteroatomů byl výrazný rozdíl mezi výchozími surovinami především v obsah dusíku, síry a chloru. Ve směsné surovině s přídavkem PyOil-PS je více než dvojnásobný obsah dusíku a v surovině s přídavkem PyOil-PP/PE je rovněž vyšší než ve standardní surovině, což je směs středních destilátů (SSD). Vzhledem k vyšším obsahům chloru v olejích z PS a PP/PE je obsah chloru v použitých surovinách roven přibližně 2 mg.kg⁻¹, což je také obvyklá limitní hodnota pro testovací i průmyslové zpracování suroviny s ohledem na riziko chloridové koroze a praskání v zařízení. Vyšší obsah heteroatomů v pyrolyzních olejích je pravděpodobně zapříčiněn nedokonalým roztříděním plastů na třídících linkách. V tomto případě je běžná kontaminace např. úlomky PVC či ABS. Z destilační křivky (obr. 2) je zřejmé, že přídavek 5 % hm. alternativních surovin ovlivní celkový průběh destilační křivky jen nepatrně, neboť všechny tři destilační křivky jsou téměř totožné.



Obr. 2 Destilační křivky použitých surovin

Fig. 2 Distillation curves of feedstock

2.3. Metodika testování

Aktivace a šíření katalyzátoru byly provedeny podle pokynů výrobce katalyzátoru za nástřiku sířící suroviny (stabilizační surovina s přídavkem 3 % hm. dimetyldisulfidu). Procedura u obou testů, tzn. jak pro testování vlivu přídavku PyOil-PS, tak pro testování vlivu přídavku PyOil-PP/PE, byla stejná. Po aktivaci katalyzátoru byla provedena třídení stabilizace katalyzátoru na stabilizační surovině, ve které byly přítomny pouze primární frakce z destilace ropy. Po stabilizaci byla surovina změněna na obvyklý nástřik směsi středních destilátů (SSD) pro proces hydrogenační rafinace, která již sekundární produkty obsahuje. Po dobu tohoto prvního kroku byla reakční teplota upravována s cílem dosáhnout obsahu síry v produktech 10 mg.kg⁻¹. Po 168 hodinách provozu katalyzátoru za nástřikováním SSD, byla surovina změněna na SSD + 5 % hm. PyOil-PS (Test 1) či SSD + 5 % hm. PyOil-PP/PE (Test 2). Tento druhý krok testování

vání trval také 168 hodin. Po otestování přidavku pyrolýzních frakcí následoval krok sloužící k ověření poklesu aktivity katalyzátoru, který trval opět 168 hodin. Na začátku tohoto kroku byla teplota snížena na stejnou teplotu, při které bylo dosaženo 10 mg.kg⁻¹ na konci prvního kroku. Následně byla teplota opět upravována s cílem dosáhnout požadovaného obsahu síry.

2.4. Použité analytické metody

U všech odebraných produktů byla stanovována hustota při 15 °C, index lomu při 20 °C a barva. Tyto

analýzy byly prováděny z důvodu sledování stability dané podmínky a pro základní charakterizaci odebraných produktů. Testování bylo rozděleno do tří kroků a z každého z nich byl připraven průměrný reprezentativní vzorek, a to slitím okamžitých vzorků z období, kdy bylo dosaženo ustálených podmínek a obsahu síry v produktu 10 mg.kg⁻¹. Průměrné vzorky byly voleny u obou testování shodně s ohledem na provozní dobu katalyzátoru. V tab. 3 jsou uvedeny všechny použité analytické metody s příslušnými normami a přístroje, na nichž byly jednotlivé analýzy provedeny.

Tab. 3 Použité analytické metody

Tab. 3 Analytical methods

Parametr	Norma	Použitý přístroj
Hustota	EN ISO 12185	DMA 4500M
Index lomu	ČSN 65 0341	RFM 970
Barva	ASTM D 1500	Lovibond PFX-i
Obsah dusíku	ASTM D 4629	Trace SN Cube
Obsah síry	ASTM D 5453	Trace SN Cube
HPLC	IP 391 / EN 12916	Agilent 1260 Infinity
Obsah uhlíku	Internal, SOP L3/2	Thermo Scientific FLASH 2000
Obsah vodíku	Internal, SOP L3/2	Thermo Scientific FLASH 2000
Simulovaná destilace	ASTM D 2887	HP 7890 with FID and cool on-column injection
Cloud Point	ČSN EN 3015	Manual
Pour Point	ČSN EN ISO 3016	Manual
Bod anilínový	ČSN 65 6180	Manual
Kinematická viskozita	ASTM D 445	HVM 472 (ROFA-HERZOG)
CFPP	ASTM D 6371	Orbis BV AirSTAR CFPP
Obsah chloru	ASTM D 7039	SINDIE + CI
Obsah vody	ASTM D 4928	HI 904 (HANNA INSTRUMENTS)

3. Výsledky a diskuse

Po zahájení pokusů hydrorafinace byla surovina po stabilizaci v prvním kroku zaměněna za standardní nástřík (SSD) s obsahem sekundárních frakcí. Reakční teplota byla upravována pro dosažení obsahu síry v produktech 10 mg.kg⁻¹. Tohoto obsahu bylo dosaženo pro obě suroviny shodně při teplotě 351 °C. Po 168 hodinách provozu katalyzátoru za nastříkovaní SSD, byla surovina ve druhém kroku změněna na SSD + 5 % hm. PyOil-PS (Test 1) či SSD + 5 % hm. PyOil-PP/PE (Test 2). Tento

druhý krok trval také 168 hodin a v obou případech bylo dosaženo požadovaného obsahu síry při teplotě 357 °C. Po otestování přidavku pyrolýzních frakcí následoval třetí krok délky 168 hodin, ve kterém se ověřoval pokles aktivity katalyzátoru. Na začátku tohoto kroku byla teplota snížena na stejnou teplotu, při které bylo dosaženo 10 mg.kg⁻¹ na konci prvního kroku (351 °C). Následně byla teplota opět upravována s cílem dosáhnout předepsaného obsahu síry. Jednotlivé kroky a jejich počáteční a konečné teploty jsou shrnuty v tab. 4.

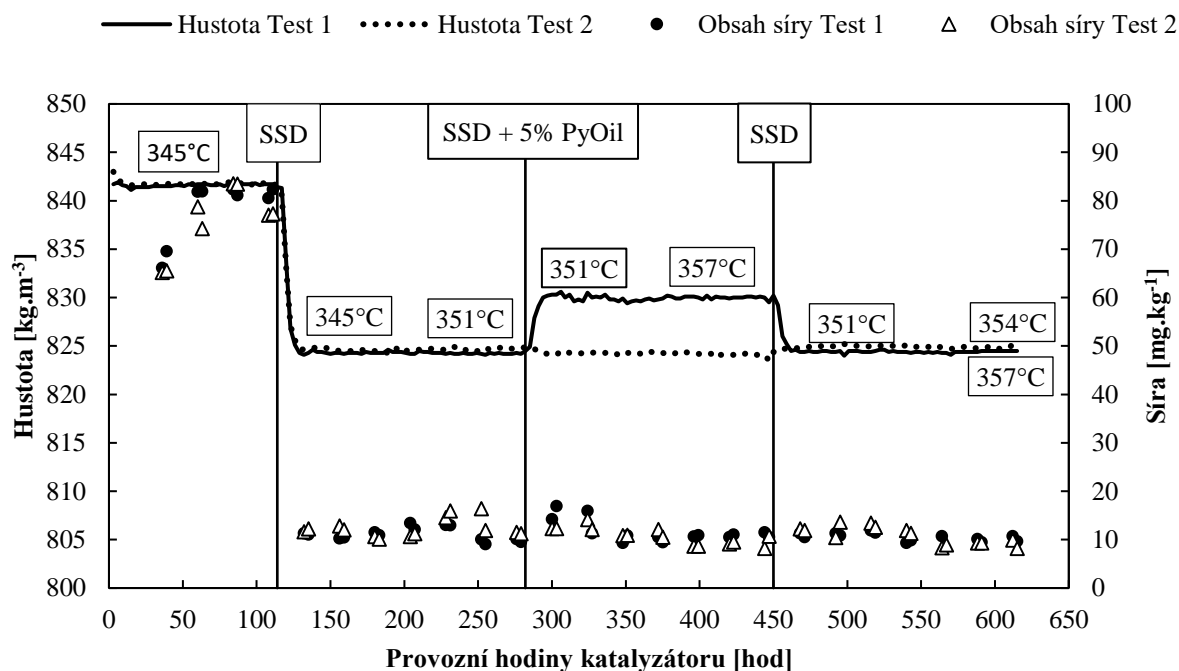
Tab. 4 Reakční teploty v jednotlivých fázích experimentu

Tab. 4 Reaction temperatures at each stage of the experiment

	Surovina	Reakční teplota [°C]			
		Test 1 (PyOil-PS)		Test 2 (PyOil-PP/PE)	
		Počáteční	Konečná	Počáteční	Konečná
1. krok	SSD	345	351	345	351
2. krok	SSD + 5% hm. PyOil	351	357	351	357
3. krok	SSD	351	354	351	357

Na obr. 3 je zobrazen průběh pokusu a především závislost hustoty a obsahu síry v produktech na provozní době katalyzátoru. Na obrázku zároveň můžeme pozorovat změnu hustoty a síry v závislosti na měnících se podmínkách (změna suroviny či teploty). V každém ze tří

kroků bylo dosaženo žádaného obsahu síry 10 mg.kg⁻¹. Následně byly pro jednotlivé reakční kroky připraveny průměrné vzorky, které byly podrobeny detailním analýzám, jejichž výsledky jsou uvedeny v tab. 5 a tab. 6.



Obr. 3 Grafické znázornění průběhu hustoty a obsahu síry po celou dobu pokusu
Fig. 3 Graphical representation of density and sulphur content during the full test period

Tab. 5 Analytické zhodnocení produktů z testování vlivu přidavku PyOil-PS

Tab. 5 Impact of PyOil-PS addition on selected product parameters

Parametr	SSD/1	SSD + 5% hm. PyOil-PS	SSD/2
Hustota při 15°C (kg.m ⁻³)	824,3	829,6	824,5
Index lomu při 20°C	1,4569	1,4609	1,4571
Barva - ASTM	0,5	0,9	0,6
Obsah síry (mg.kg ⁻¹)	10,2	10,3	10,1
Obsah dusíku (mg.kg ⁻¹)	9,5	15,2	10,9
Obsah vody (mg.kg ⁻¹)	57,1	40,1	33,6
Monoaromáty (% hm.)	23,8	25,2	22,7
Diaromáty (% hm.)	2,2	4,4	2,2
Polyaromáty (% hm.)	0,1	0,2	0,1
Cloud Point (°C)	-9	-8	-6
Pour Point (°C)	-29	-30	-30
Filtrovatelnost CFPP (°C)	-11	-12	-11
Viskozita při 40°C (mm ² .s ⁻¹)	2,36	2,36	2,37
Viskozita při 100°C (mm ² .s ⁻¹)	1,03	1,04	1,04

Tab. 6 Analytické zhodnocení produktů z testování vlivu přidavku PyOil-PP/PE

Tab. 6 Impact of PyOil-PP/PE addition on selected product parameters

Parametr	SSD/1	SSD + 5% hm. PyOil-PP/PE	SSD/2
Hustota při 15°C (kg.m ⁻³)	824,8	824,1	824,9
Index lomu při 20°C	1,4572	1,4576	1,4574
Barva - ASTM	0,6	0,9	0,8
Obsah síry (mg.kg ⁻¹)	10,3	9,9	9,7
Obsah dusíku (mg.kg ⁻¹)	9,8	10,7	9,5
Obsah vody (mg.kg ⁻¹)	39,9	27,7	28,3
Monoaromáty (% hm.)	23,7	23,3	22,7
Diaromáty (% hm.)	2,4	2,7	2,7
Polyaromáty (% hm.)	0,1	0,1	0,1
Cloud Point (°C)	-7	-5	-6
Pour Point (°C)	-30	-26	-28
Filtrovatelnost CFPP (°C)	-11	-10	-11
Viskozita při 40°C (mm ² .s ⁻¹)	2,40	2,38	2,38
Viskozita při 100°C (mm ² .s ⁻¹)	1,04	1,04	1,04

Z vlastností průměrných vzorků z jednotlivých kroků je zřejmé, že přidavek 5 % hm. PyOil-PS vedl ke zvýšení hustoty o zhruba $5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Po změně suroviny došlo ke zvýšení obsahu síry o přibližně $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, což vedlo ke zvýšení reakční teploty o $6 \text{ }^\circ\text{C}$. Při teplotě $357 \text{ }^\circ\text{C}$ byl obsah síry žádaných $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

V případě přidavku 5 % hm. PyOil-PP/PE nedošlo k tak razantnímu zvýšení hustoty produktů. Zvýšení hustoty bylo pouze mírné, a to zhruba $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Obsah síry se zvýšil o přibližně $3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Přesto i u tohoto testu musela být teplota zvýšena o $6 \text{ }^\circ\text{C}$ na výsledných $357 \text{ }^\circ\text{C}$ pro dosažení požadovaného obsahu síry.

Po změně suroviny zpět na SSD a snížení teploty o $6 \text{ }^\circ\text{C}$ (na $351 \text{ }^\circ\text{C}$) došlo opět k přiblížení hodnot hustot u obou testů, přičemž u testu 2 byla hustota o $0,4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ vyšší. Rovněž obsah síry u produktů z testu 2 byl vyšší, což značí snížení aktivity katalyzátoru ve větší míře, než tomu bylo u testu 1. Snížení aktivity katalyzátoru při prvním testu bylo kompenzováno zvýšením teploty o $3 \text{ }^\circ\text{C}$ (pro dosažení $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ síry), kdežto při druhém testu musela být teplota zvýšena o $6 \text{ }^\circ\text{C}$. Z těchto výsledků tedy vyplývá, že větší vliv na snížení aktivity katalyzátoru, při tomto krátkodobém zpracování, má přidavek frakce oleje původem z PP/PE.

Po porovnání všech naměřených výsledků průměrných produktů (tab. 5 a tab. 6) s požadavky na kvalitu motorové nafty lze konstatovat, že všechny průměrné produkty splňovaly předepsanou hustotu, viskozitu, obsah síry $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, obsah vody a obsah polyaromátů. Filtrovatelnost (CFPP) byla splněna pouze pro letní a přechodové období, kdy je normou požadována hodnota $0 \text{ }^\circ\text{C}$, případně $-10 \text{ }^\circ\text{C}$. Limit pro filtrovatelnost nafty v zimním období, který je $-20 \text{ }^\circ\text{C}$, nebyl splněn. Je nutné ale dodat, že v našem případě se nejedná o finální produkt motorové nafty, a že produkt hydrogenace je běžně dále upravován přidavkem depresantů či míchán s dalšími proudy, jakým je např. hydrogenovaný petrolej. U produktu SSD + 5 % hm. PyOil-PS došlo k mírnému zlepšení parametru CFPP, který byl důsledkem vyššího obsahu aromatických uhlovodíků. S tím je spojené rovněž mírné zvýšení hustoty u tohoto produktu. Nejhorší nízkoteplotní vlastnosti vykazoval produkt hydrogenace SSD + 5 % hm. PyOil-PP/PE.

Z níže uvedených výsledků je patrné, že přidavkem PyOil-PS roste obsah aromátů a dusíku. U přidavku PyOil-PP/PE dochází také ke zvýšení obsahu dusíku, ale ne v takové míře. Obsah aromátů v tomto případě zůstává téměř nezměněný.

Schopnost desulfurizace je mj. ovlivněna také obsahem dusíku ve vstupní surovině. Ačkoli surovina SSD + 5 % hm. PyOil-PS obsahuje více dusíku než surovina SSD + 5 % hm. PyOil-PP/PE, nebylo nutné ve druhém kroku v testu 1 zvýšit teplotu více než v testu 2. V obou případech tedy bylo dosaženo požadovaného obsahu síry při stejné reakční teplotě ($357 \text{ }^\circ\text{C}$). Tento fakt může být způsoben tím, že přidavek 5 % hm. alternativních surovin k SSD není nikterak výrazný.

U produktu hydrorafinace SSD + 5 % hm. PyOil-PP/PE se obsah dusíku snížil na $10,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, což je o

přibližně 16 násobek oproti původnímu obsahu dusíku ve vstupní surovině $173 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Závěr

V práci jsou diskutovány výsledky testů koprocesingu dvou alternativních surovin z pyrolýzy plastů ve směsi se standardním nástřikem na hydrogenační rafinaci středních destilátů. Konkrétně byly sledovány vlivy přidavku střední frakce z pyrolýzních olejů z polystyrenu (PyOil-PS) a ze směsi polypropylenu/polyethylenu (PyOil-PP/PE) na aktivitu katalyzátoru, průběh hydrorafinace a kvalitu vzniklých produktů. Bylo zjištěno, že produkty splňují požadavky na kvalitu motorové nafty dle normy ČSN EN 590 a výsledné produkty všech testovaných surovin jsou kvalitativně srovnatelné.

Přidavek alternativních surovin původem z pyrolýzy odpadních plastů musel být kompenzován zvýšením reakční teploty o $6 \text{ }^\circ\text{C}$ pro dosažení obsahu síry v produktu $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Přidavky PyOil-PS a PyOil-PP/PE měly také za následek snížení aktivity katalyzátoru, což muselo být po změně nástřiku na standardní surovinu kompenzováno zvýšením reakční teploty o $3 \text{ }^\circ\text{C}$ pro PyOil-PS a o $6 \text{ }^\circ\text{C}$ pro PyOil-PP/PE. Celkový vliv na aktivitu katalyzátoru by bylo vhodné ověřit při dlouhodobém zpracování uvedených surovin.

Obě testované alternativní suroviny jsou použitelné pro produkci středních destilátů v režimu společného zpracování 5 % přidavku se standardně používanou surovinou. Vyšší přidavek alternativních surovin nelze s ohledem na limitní obsah chloru doporučit. Z testovaných surovin má větší vliv na snížení aktivity katalyzátoru přidavek střední frakce pyrolýzního oleje z PP/PE, což vyplývá z nutnosti zvýšení reakční teploty o $6 \text{ }^\circ\text{C}$ pro dosažení požadovaného obsahu síry $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ v kapalném produktu. Avšak rozdíl $3 \text{ }^\circ\text{C}$ není nikterak významný. Pro přesnější zjištění vlivu přidavku 5 % hm. alternativních surovin k SSD by bylo zapotřebí dlouhodobějšího zpracování.

Poděkování

Tato publikace je výsledkem projektu řešeného s finanční podporou Ministerstva průmyslu a obchodu, které poskytuje prostředky v rámci institucionální podpory na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace. Projekt byl začleněn do Národního programu udržitelnosti I Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy (MŠMT) prostřednictvím projektu Rozvoj centra UniCRE (LO1606). Výsledku bylo dosaženo s využitím infrastruktury zahrnuté do projektu Katalytické procesy pro efektivní využití uhlíkatých energetických surovin (LM2018119), který finančně podpořilo MŠMT z prostředků účelové podpory velkých infrastruktur.

Literatura

1. Wongkhorsub C., Chindaprasert N.: A Comparison of the Use of Pyrolysis Oils in Diesel Engine. *Energy and Power Engineering* 2013, 5, 350-355.

2. Fivga A., Dimitriou I.: Pyrolysis of plastic waste for production of heavy fuel substitute: A techno-economic assessment. *Energy* 2018, 149, 865-874.
3. Pšenička M., Vráblík A., Černý R.: Comparison of pyrolysis oils from used tires and plastic waste as a component for diesel fuel production. 7th International Conference on Chemical Technology, Mikulov, 15 – 17 Apr. 2019.
4. Wong S.L., Ngadi N., Abdullah T.A.T., Inuwa I.M.: Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015, 50, 1167-1180.
5. ČSN EN 590 – Motorová paliva – Motorové nafty – Technické požadavky a metody zkoušení.
6. Tomášek J., Blažek J., Osegbe B. I.: Vlastnosti produktů hydrolačiny směsí lehkého cyklového oleje a plynového oleje. *Chemické listy* 2014, 108, 886.
7. Babich I. V., Moulijn J. A.: Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* 2003, 82, 607.

Summary

Hydrotreating of middle distillates with addition of pyrolysis oil from depolymerisation of waste plastics

Zbuzková B., Jaklová K., Vráblík A., Černý R.

The research work deals with the influence of the addition of alternative pyrolysis fractions as a component of feedstock processed in the hydrogenation of middle distillates. The alternative feedstocks are middle boiling fractions of oils derived from pyrolysis of sorted waste plastics, namely polystyrene (PyOil-PS) and mixture of polypropylene and polyethylene (PyOil-PP/PE). The down-flow testing reactor was used for simulation of hydrogenation process. The effects of the addition of alternative pyrolysis fractions on the quality of products as well as on the activity of the desulphurisation catalyst were studied.

The testing was divided into three steps. The reaction temperature was subsequently changed to achieve the level of sulphur content of 10 mg.kg⁻¹. In the first step, the feedstock was changed to the standard feedstock used in the hydrogenation unit. When the required level of sulphur content has been achieved, the feedstock was changed in the second step. The feedstock was changed to a standard feedstock with addition of 5 wt% of the mentioned alternative feedstock. The addition of alternative pyrolysis fractions were compensated by an increase in reaction temperature by 6 °C to achieve the level of sulphur content of 10 mg.kg⁻¹. In the third step, the feedstock was changed to the standard feedstock. The additions of recycled alternative materials resulted in higher deactivation of the catalyst, which had to be compensated by an increase in reaction temperature of 3 °C for PyOil-PS oil and 6 °C for PyOil-PP/PE.

Pyrolysis oils used showed to be potential raw material for co-processing with conventional feedstock. The overall effect on activity of catalyst should be verified during long-term testing. Products meet requirements of standard ČSN 590.