

NÍZKOTEPLTNÍ ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍHO SÍŤOVANÉHO POLYETHYLENU S RUTHENIOVÝM KATALYZÁTOREM

Pavel Straka, Olga Bičáková, Jaroslav Cihlář

*Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i.
e-mail: straka@irms.cas.cz*

Byla vypracována metoda zpracování odpadního síťovaného polyethylenu (PEX) nízkoteplotní pyrolýzou s katalyzátorem Ru/Al₂O₃ ve formě peletek. Použitý katalyzátor i v malém množství výrazně podpořil štěpení struktury PEX, takže výtěžek klíčového produktu, oleje, dosáhl 90 %. Dále byl získán energetický plyn s vysokou hodnotou spalného tepla 48,5 MJ/kg, vhodný pro další využití. Minoritními produkty byly parafín a tuhý uhlíkatý zbytek. Byla provedena hmotová i energetická bilance procesu a její porovnání s oběma bilancemi pyrolýzy bez katalyzátoru. V případě katalyzované pyrolýzy bylo zjištěno, že 96,5 % tepelného obsahu výchozí suroviny zůstalo zachováno v produktech s vysokou užitnou hodnotou.

Klíčová slova: pyrolýza, ruthenium, PEX, polyethylen

Došlo 09. 01. 2023, přijato 23. 02. 2023

1. Úvod

V současné době je síťovaný polyethylen (dále PEX) široce využívaným materiálem pro instalace a opravy rozvodů vody i páry a tepelných zařízení v průmyslových závodech i domácnostech, a pro své jedinečné vlastnosti také v instalacích elektrických kabelů. Tomu odpovídá také množství odpadu z výroby i samotných instalací a potřeba jeho likvidace. Ta ale nyní spočívá především v jeho spalování a skládkování, což nejsou ani vhodné ani účelné způsoby odstraňování odpadu PEX z životního prostředí. Uvažovaný odpad přitom lze likvidovat účelně, a to přeměnou na produkty s vysokou užitnou hodnotou – energetický plyn, průmyslový olej, technický parafín a bezsirný tuhý uhlíkatý zbytek s využitelným spalným teplem a výhřevností. To vše umožňuje předkládaná technologie nízkoteplotní pyrolýzy.

Dosavadní způsoby zpracování tohoto odpadního materiálu zahrnují mechanické metody, extruzi, chemickou recyklaci a tvarování po přehřevu [1]. Značnou nevýhodou mechanických metod je malá účinnost. Drcení a mletí houževnatého PEX je provázáno velkými energetickými ztrátami a jen malá část vložené energie je spotřebována užitečně. Není také zcela jasné praktické využití produktu. To je ale v případě PEX významné, protože nároky na vlastnosti produktu jsou značné. Nevýhodou extruze jsou vysoké pořizovací a udržovací náklady na zařízení a snížení hustoty nově vzniklého materiálu oproti vstupnímu. To může způsobovat při praktickém využití produktů problémy. Zjevným nedostatkem chemických recyklačních metod je používání obtížně realizovatelných postupů v praxi: rozpouštění PEX, reakce s nadkritickou vodou (tj. vysoce agresivním plynem) a degradace v plazmě, což je energeticky velmi náročné. Technická realizace je nejasná a využití těchto metod může být ekonomicky velmi rizikové. Je proto namísto uvažovat o novém způsobu zpracování odpadního PEX, který je reálný a jehož výsledkem budou reálně využitelné produkty.

Cílem této práce je popsat metodu nízkoteplotního zpracování odpadního PEX pyrolýzou za definovaných podmínek a v přítomnosti rutheniového katalyzátoru Ru/Al₂O₃, kterou se přeměňuje uvažovaný odpad na průmyslový olej, technický parafín a tuhý uhlíkatý zbytek, který lze využít jako čisté palivo. Během pyrolýzy vzniká i energetický plyn využitelný např. k otáčení zpracovatelské jednotky nebo k jiným účelům.

2. Experimentální část

2.1. Materiál

Zpracovávaným odpadem byly tenké oranžové lístky o velikosti několika milimetrů, vzniklé při výrobě trubek z PEX. Odpad obsahoval málo vody i popela, vysoké procento hořlaviny a překvapivě vyšší obsah kyslíku, pravděpodobně ze síťovacího činidla. Výsledky rozboru této vstupní suroviny shrnuje tab. 1. Spalné teplo odpadu bylo 46,28 MJ/kg, výhřevnost pak 43,15 MJ/kg.

Tab. 1 Technická analýza odpadního PEX a prvkové složení hořlaviny (hm. %, v dodaném stavu), W – voda, A – popel, h – hořlavina

Tab. 1 Proximate analysis of waste PEX and elemental composition of combustible matter (wt. %, as received). W – water, A – ash, h – combustible matter

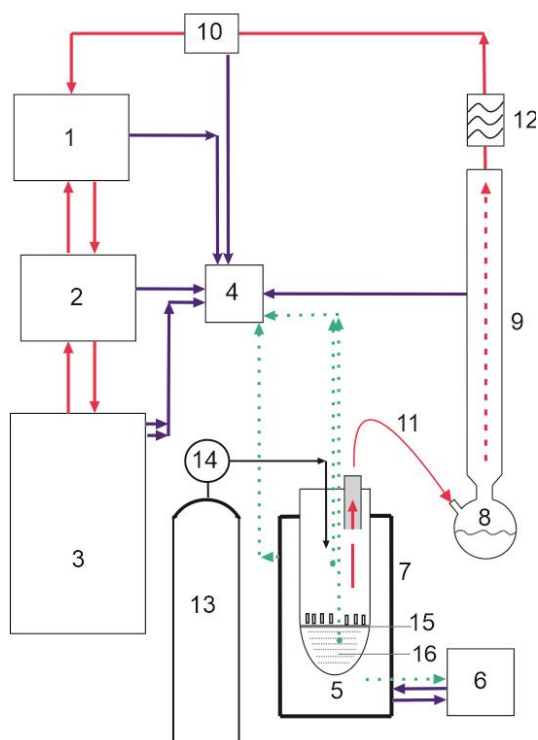
W	A	h	H	C	N	S	O
0,1	0,5	99,4	14,3	82,0	0,6	0,0	2,5

Dále byl použit katalyzátor Ru/Al₂O₃ ve formě peletek o velikosti 3 mm (Merck Life Science, s.r.o.) s obsahem 5 hm. % Ru.

2.2. Metody

Odpadní PEX byl pyrolýzován na původní laboratorní pyrolýzní jednotce pro tepelné zpracování surovin. Jednotka sestává z vertikální elektrické odporové pece

s programovatelným ohřevem a prodlevou, do pece vloženého křemenného reaktoru s odvodem surového plynu, dvou chladičů chlazených ethylenglykolem ($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$), jímací baňky kapalných produktů, plynojem, kontinuálního infračerveného analyzátoru CH_4 , CO a CO_2 a elektrochemického analyzátoru vodíku, kontinuálního snímání teplotního pole, objemu a tlaku vyvinutého plynu a řídicího a registračního PC. Jednotka je vybavena zachytem všech produktů a výkonným několikasupňovým chlazením odechodících těkavých látek (surového plynu). Její konstrukce umožňuje při pyrolýze vsázek do 100 g dosáhnout ztrát nejvýše 10 hm. %, nejčastěji 2–4 hm.%. Schéma pyrolýzní jednotky je na Obr. 1.



Obr. 1 Aparatura pro nízko-teplotní pyrolýzu odpadního síťovaného polyethylenu. 1, 2 – analyzátorů plynů, 3 – plynojem, 4 – PC, 5 – křemenný reaktor, 6 – modul programovaného řízení teploty pece, 7 – odporová pec, 8 – jímací baňka kapalných produktů, 9 – chlazení ethylenglykolem, 10 – snímač tlaku, 11 – odvod těkavých produktů a jejich primární chlazení, 12 – kontrola odloučení kapalných produktů z proudu surového plynu, 13, 14 – tlaková láhev N_2 pro propláchnutí aparatury před pokusem, 15 – pelety katalyzátoru $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 16 – vzorek odpadu

Fig. 1 Apparatus for low-temperature pyrolysis of waste crosslinked polyethylene. 1, 2 – gas analyzers, 3 – gas holder, 4 – PC, 5 – quartz reactor, 6 – temperature program module, 7 – resistance furnace, 8 – receiving flask of liquid products, 9 – cooling with ethylene glycol, 10 – pressure sensor, 11 – volatile products outlet and their primary cooling, 12 – control of liquid products separation, 13, 14 – N_2 bottle for flushing the apparatus before the experiment, 15 – $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst pellets, 16 – waste sample

Termočlánky a snímané teploty značeny zeleně tečkovaně; signály ze snímače tlaku, čidla chlazení, senzorů plynojemů a kontinuálních analyzátorů plynů fialově; cesta uvolněných těkavých produktů červeně.

Celkový plyn v plynojemů byl po skončení pyrolýzy analyzován plynovou chromatografií na dvou přístrojích Agilent Technologies 6890N vybavených kapilárními kolonami $25\text{ m} \times 0,25\text{ mm}$: (i) analýza O_2 , N_2 a CO byla prováděna na HP-MOLSIV ($40\text{ }^{\circ}\text{C}$) s nosným plynem He ($5\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) použitím TCD; (ii) CH_4 a plynné uhlovodíky $\text{C}_2\text{--C}_5$ byly stanoveny na GS-Gaspro ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$) s nosným plynem N_2 ($20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) použitím FID (vzduch – $20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$; H_2 – $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$; N_2 – $20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$); (iii) CO_2 byl stanoven na GS-Gaspro ($40\text{ }^{\circ}\text{C}$) s nosným plynem He ($5\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) za použití TCD; (iv) analýza H_2 byla prováděna na HP-5 ($40\text{ }^{\circ}\text{C}$) s nosným plynem N_2 ($7\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) použitím TCD. Relativní směrodatná odchylka stanovení jednotlivých složek celkového plynu byla 1–3 % ($n = 5$). Získané uhlovodíkové směsi byly charakterizovány podle normy [2].

Každá pyrolýza vedená do dané konečné teploty byla provedena třikrát, přičemž výtěžek oleje byl určen s relativní odchylkou 1–2 %, výtěžek parafínu 4–5 %, plynu 1–2 % a tuhého uhlíkatého zbytku 5–10 %.

3. Výsledky a diskuze

Tepelné zpracování PEX bylo nejprve provedeno pyrolýzou do konečné teploty ohřevu vsázky $460\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ bez katalyzátoru, při rychlosti ohřevu $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a hmotnosti vsázky 100 g. Účelem tohoto měření bylo zjistit rozsah konečných teplot, připadajících v úvahu pro dostatečný výtěžek klíčového produktu – oleje, který byl uvažován jako 80 hm. % a více. Výsledky ve formě hmotové bilance procesu shrnuje tab. 2.

Tab. 2 Hmotová bilance nízko-teplotní pyrolýzy odpadního PEX (hm. %) bez katalyzátoru. KT – konečná teplota pyrolýzy, TUZ – tuhý uhlíkatý zbytek

Tab. 2 Mass balance of low-temperature pyrolysis of waste PEX (wt. %) without catalyst. KT – final pyrolysis temperature, TUZ – solid carbonaceous residue

KT ($^{\circ}\text{C}$)	Olej	Parafín	Plyn	TUZ
460	77,24	8,22	4,94	9,60
470	80,13	13,54	5,07	1,26
480	83,87	8,90	5,77	1,46
490	85,10	7,39	5,38	2,13
500	85,29	7,62	6,21	0,88

Rychlost ohřevu $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ byla zvolena proto, že se nejvíce blíží provozní rychlosti ohřevu na předpokládané jednotce zpracování PEX ve větším měřítku. Výsledky ukázaly, že příznivého výtěžku hlavního produktu, oleje, lze dosáhnout při konečných teplotách $470\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$, a to 80–85 hm. % (tab. 2). Výtěžek plynu, uvažovaného pro otáčení provozní jednotky, dosáhl 5–6 hm. %. Za olej byla považována získaná směs kapalných uhlovodíků do C_{15} , za parafín pak směs tuhých uhlovodíků $\text{C}_{16}\text{--C}_{35}$.

Výsledky uvedené v tab. 2 lze považovat za přijatelné, nicméně výtěžky parafinu byly příliš vysoké (7–13,5 hm. %), a proto byla zvažována možnost zvýšit výtěžek oleje na úkor parafinu za přítomnosti katalyzátoru, který by podpořil štěpení PEX. Po předběžných pokusech s několika komerčními katalyzátory (Ni, Fe, FCC) a směsnými katalyzátory na bázi Ni [3] bylo zvoleno ruthenium zakotvené na alumině, přičemž peletky katalyzátoru byly umístěny v síťce nad vsázkou PEX. Dalším důvodem bylo, že katalytická funkce Ru je v posledních letech intenzivně studována [4,5,6] a výsledky naznačují, že jeho použití může být vhodné i pro daný účel. Katalyzované pyrolýzy byly provedeny jednak při konečné teplotě 470 °C s 20 g katalyzátoru, a jednak při konečné teplotě 500 °C s 15 g katalyzátoru. Množství Ru bylo pak v prvním případě 1 g Ru na 100 g odpadního PEX, v druhém případě 0,75 g Ru na stejné množství odpadu. Výsledky přehledně ukazují tab. 3.

Tab. 3 Hmotová bilance nízko-teplotní pyrolýzy odpadního PEX (hm.%) s katalyzátorem Ru/Al₂O₃. KT – konečná teplota pyrolýzy, TUZ – tuhý uhlíkatý zbytek

Tab. 3 Mass balance of low-temperature pyrolysis of waste PEX (wt. %) with Ru/Al₂O₃ catalyst. KT – final pyrolysis temperature, TUZ – solid carbonaceous residue

KT (°C)	Ru/PEX (g/g)	Olej	Parafin	Plyn	TUZ
470	1/100	80,47	9,10	8,55	1,88
500	0,75/100	90,09	1,01	6,80	2,10

Z tab. 3 vyplývá, že očekávaný účinek se dostavil pouze v případě vyšší konečné teploty, i když množství katalyzátoru bylo nižší. Výtěžek oleje 90 % je v tomto případě uspokojivý, rovněž tak výtěžek energetického plynu ~7 %. Další produkty jsou zřetelně minoritní. Základní charakteristiku oleje ukazuje tab. 4, celkového získaného plynu tab. 5 (uhlovodíky) a tab. 6 (neuhlovodíkové složky a tepelný obsah).

Tab. 4 Prvkové složení a energetický obsah oleje z katalyzované pyrolýzy odpadního PEX (hm. %) (konečná teplota 500 °C, poměr Ru/PEX 0,75/100 g/g). Q_s – spalné teplo, Q_i – výhřevnost (MJ/kg)

Tab. 4 Elemental composition and energy content of oil from the catalyzed pyrolysis of waste PEX (wt. %) (final temperature 500 °C, Ru/PEX ratio 0.75/100 g/g). Q_s – HHV, Q_i – LHV (MJ/kg)

C	H	N	S	O	Q_s	Q_i
85,09	14,73	0,04	0,00	0,11	45,52	42,30

Z tab. 4 je zřejmé, že parametry – spalné teplo i výhřevnost získaného oleje, jsou velmi příznivé. Olej je bezsírny, spalné teplo odpovídá extra lehkému topnému oleji, ovšem další parametry bude třeba ještě stanovit. V úvahu přichází také tribotechnické využití, ale rovněž až po dalším posouzení.

Tab. 5 Složení celkového plynu z katalyzované pyrolýzy odpadního PEX (obj. %) – plynné uhlovodíky

Tab. 5 Composition of total gas from catalyzed pyrolysis of waste PEX (vol. %) – gaseous hydrocarbons

CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	ΣC_4	ΣC_5
13,19	12,64	11,88	16,34	10,80	5,19	8,76

Tab. 6 Složení celkového plynu z katalyzované pyrolýzy odpadního PEX (obj. %) – neuhlovodíkové složky. Q_s – spalné teplo, Q_i – výhřevnost (MJ/kg)

Tab. 6 Composition of total gas from catalyzed pyrolysis of waste PEX (vol. %) – non-hydrocarbon components, Q_s – HHV, Q_i – LHV (MJ/kg)

H ₂	CO	Q_s	Q_i
19,34	1,86	48,46	44,72

Získaný olej se může také, nebo především stát zdrojem ceněných uhlovodíkových chemikálií a rozpouštědel.

Podle očekávání byly hlavními složkami celkového pyrolýzního plynu lehké uhlovodíky a vodík (tab. 5 a 6). Plyn neobsahoval žádné nežádoucí složky, pro další využití jej tedy nebude nutné čistit. Hodnoty spalného tepla i výhřevnosti jsou vysoké, což lze připsat vysokému obsahu plynných uhlovodíků (tab. 5) v důsledku účinného štěpení struktury odpadního PEX rutheniovým katalyzátorem. Potvrzuje to srovnání obsahů plynných uhlovodíků v celkovém plynu z katalyzované pyrolýzy a z pyrolýzy bez katalyzátoru probíhajících jinak za stejných podmínek. V případě nekatalyzované pyrolýzy byly obsahy plynných uhlovodíků v celkovém plynu (tab. 7) nižší nebo i výrazně nižší ve srovnání s obsahy v celkovém plynu, který byl získán za přítomnosti rutheniového katalyzátoru (tab. 5). Výjimkou byl ethylen.

Tab. 7 Složení celkového plynu z pyrolýzy odpadního PEX (obj. %) bez katalyzátoru – plynné uhlovodíky

Tab. 7 Composition of total gas from pyrolysis of waste PEX (vol. %) without catalyst – gaseous hydrocarbons

CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	ΣC_4	ΣC_5
10,61	14,53	9,61	11,69	6,08	2,51	6,60

Pozornost byla věnována i tuhému pyrolýznímu zbytku. Bylo stanoveno jeho spalné teplo a odhadnuta výhřevnost jako 12,10 MJ/kg, resp. a 11,5 MJ/kg. Z těchto hodnot a hodnot uvedených v tab. 1–6 lze stanovit energetickou bilanci procesu jako bilanci tepelného obsahu produktů v porovnání s tepelným obsahem výchozí suroviny. Spalné teplo parafinu bylo uvažováno jako 11,20 MJ/kg a výhřevnost 10,75 MJ/kg. Tepelnou bilanci produktů uvažovanou pro katalyzovanou pyrolýzu 1 kg odpadního PEX ukazuje tab. 8. Protože spalné teplo odpadního PEX bylo 46,28 MJ/kg (viz výše) a produktů 44,68 MJ/kg, lze říci, že 96,5 % tepelného obsahu výchozí suroviny zůstalo zachováno v produktech, přičemž užitná hodnota produktů je nepoměrně vyšší než hodnota odpadu.

Tab. 8 Bilance tepelného obsahu produktů katalyzované pyrolýzy 1 kg odpadního PEX (MJ/kg). Stanovení Q_s a Q_i podle [7] a [8]

Tab. 8 Thermal balance of catalyzed pyrolysis of 1 kg of waste PEX (MJ/kg). Determination Q_s and Q_i according to [7] and [8]

	Olej	Parafin	Plyn	TUZ	Celkem
Q_s	41,01	0,12	3,30	0,25	44,68
Q_i	38,11	0,11	3,04	0,24	41,50

Odpadní PEX není technologického charakteru, tzn. nelze jej vrátet do výroby, protože materiálové nároky na výrobky z PEX (trubky, kabely, podlahové topení, vzduchotechnická zařízení, rekuperátory aj.) jsou značné. K podobnému závěru dojdeme posouzením výhřevnosti výchozí suroviny a produktů. Protože výhřevnost odpadního PEX byla 43,15 MJ/kg (viz výše) a produktů 41,50 MJ/kg (tab. 8), znamená to, že 96,2 % tepelného obsahu výchozí suroviny zůstalo zachováno v produktech.

Můžeme konstatovat, že rutheniový katalyzátor příznivě ovlivnil nízkoteplotní pyrolýzu odpadního PEX, protože množství oleje získaného za použití katalyzátoru bylo zřetelně vyšší než množství oleje získaného bez katalyzátoru, což dokládají tab. 2 a 3. Také složení pyrolýzního plynu bylo rutheniovým katalyzátorem příznivě ovlivněno, což dokládají tab. 5 a 7. K takovému účinku bylo potřeba malé množství Ru, protože poměr Ru/PEX byl 0,75/100 (g/g). Tato skutečnost kompenzuje, nebo alespoň částečně, relativně vysokou cenu tohoto katalyzátoru, v porovnání např. s katalyzátorem na bázi niklu nebo FCC. Minoritní produkty, parafin a tuhý uhlíkatý zbytek, jsou dobře využitelné v praxi. Parafin je potřebnou látkou v řadě odvětví (lékařství, kosmetika, impregnace dřeva, stavebnictví (injektáže), výroba svíček aj.), tuhý uhlíkatý zbytek je využitelný jako čisté bezsirné a nízkopopelnaté palivo. Zušlechťení zkoušeného odpadu katalyzovanou nízkoteplotní pyrolýzou přineslo tedy pozitivní výsledky.

4. Závěr

Bylo zkoušeno tepelné zpracování odpadního síťovaného polyethylenu (PEX) nízkoteplotní pyrolýzou v přítomnosti rutheniového katalyzátoru Ru/Al₂O₃. Tento katalyzátor i v malém množství (0,75 % hmotnosti vsázky) podpořil štěpení struktury PEX, což se projevilo výrazným výtěžkem klíčového produktu – oleje (90 %). Dále byl získán energetický plyn s vysokou hodnotou spalného tepla 48,5 MJ/kg, vhodný pro další využití. Také minoritní produkty, parafin a tuhý uhlíkatý zbytek, lze v praxi dobře využít.

Poděkování

Práce byla realizována s podporou projektu Technologické agentury ČR č. TP01010055, Geofyzika, geotechnika, geomateriály, geotermální energie pro praxi

(4GEO), Program aplikovaného výzkumu, experimentálního vývoje a inovací GAMA 2.

Literatura

1. Straka, P., Bičáková, O. (Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i.): PV 2022-487, Úřad průmyslového vlastnictví, Praha 2022.
2. ČSN EN 14039 (838025): Charakterizace odpadů – Stanovení obsahu uhlovodíků C10 až C40 plynovou chromatografií.
3. Straka, P., Bičáková, O., Hlinčík, T. A comparison of the efficiency of catalysts based on Ni, Ni-Co and Ni-Mo in pressure pyrolysis of biomass leading to hythane. *Catalysts* 11, 1480 (2021), doi: 10.3390/catal11121480
4. Ouardad, S., Peruch, F. Metathetic degradation of *trans*-1,4-polyisoprene with ruthenium catalysts. *Polym. Degrad. Stab.* 99, 249–253 (2014), doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.10.022
5. Kim, H. B., Park, E. D. Ammonia decomposition over Ru catalysts supported on alumina with different crystalline phases. *Catal. Today, in press*, doi: 10.1016/j.cattod.2022.06.032
6. Park, Y., Namioka, T., Sakamoto, S., Min, T.-j., Roh, S.-a., Yoshikawa, K. Optimum operating conditions for a two-stage gasification process fueled by polypropylene by means of continuous reactor over ruthenium catalyst. *Fuel Process. Technol.* 91, 951 – 957, doi: 10.1016/j.fuproc.2009.10.014
7. ČSN ISO 1928: Stanovení spalného tepla kalorimetrickou metodou v tlakové nádobě a výpočet výhřevnosti.
8. ČSN EN ISO 6976: Výpočet spalného tepla, výhřevnosti, hustoty, relativní hustoty a Wobbeho čísla ze složení plynu.

Summary

Low-temperature treatment of waste crosslinked polyethylene with ruthenium catalyst

Pavel Straka, Olga Bičáková, Jaroslav Cihlár

A method of processing of waste cross-linked polyethylene (PEX) by low-temperature pyrolysis with a Ru/Al₂O₃ catalyst was developed. The catalyst used, even in a small amount, significantly supported the splitting of the PEX structure, so that the yield of the key product, oil, reached 90%. Further, an energy gas with a HHV of 48.5 MJ/kg was obtained, suitable for further use. The minority products were paraffin and a solid carbonaceous residue. A mass and energy balances of the process and their comparison with those without a catalyst were carried out. In the case of catalyzed pyrolysis, it was found that 96.5% of the energy content of the starting raw material was preserved in the products with a high utility value. More in details, the ruthenium catalyst favorably affected the low-temperature pyrolysis of

waste PEX, as the amount of main product, oil, obtained with the catalyst was clearly higher (90%) compared to the amount of oil obtained without one (85%). The composition of the pyrolysis gas was also favorably influenced by the ruthenium catalyst as the gaseous hydrocarbon contents were significantly higher compared to those of uncatalyzed pyrolysis. A small amount of Ru was needed for such effects, since the Ru/PEX ratio was 0.75/100 (g/g). This fact compensates, or at least partially, the relatively high price of this catalyst compared to, for example, nickel-based or FCC catalysts. Minority products, paraffin and solid carbon residue are well usable in practice. Paraffin is a necessary substance in a number of industries (medicine, cosmetics, wood impregnation, construction, candle production, skiing wax production); the solid carbonaceous residue can be used as clean sulfur-free and low-ash fuel.