

Distiliacinio jūrinio kuro gamyba iš polipropileno atliekų

R. Butkutė

*Kauno technologijos universitetas
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
Klaipėdos universitetas
Bijūnų g. 17, LT-91225 Klaipėda, Lietuva
El. paštas rasa.butkute@ku.lt*

L. Miknius

*Kauno technologijos universitetas
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas linas.miknius@ktu.lt*

crossref <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.63.1.4516>

Gauta 2013 m. sausio 28 d.; priimta spaudai 2013 m. vasario 21 d.

Atlikta polipropileno atliekų pusiau periodinė distiliacinė termolizė, esant 25, 40, 60 ir 80 bar slėgiui. Nustatyta susidariusių produktų išeigos priklausomybė, taip pat ištirta skystosios frakcijos distiliacijos charakteristikos priklausomybė nuo vykdomo proceso sąlygų. Siekiant įvertinti potencialią termolizės produktų išeigą distiliacinio jūrinio kuro gamybai, nustatyta skystosios termolizės frakcijos pliūpsnio temperatūros priklausomybė nuo lengvųjų komponentų nudistiliavimo kiekio. Ištirti gautųjų frakcijų kokybės parametrai pagal ISO 8217:2012 specifikaciją. Apskaičiuotos Lietuvos jūrų laivininkystėje naudojamų distiliacinio jūrinio kuro ISO-F-DMX, ISO-F-DMA ir ISO-F-DMB markių specifikacijas atitinkančių pagamintų frakcijų išeigos.

Įvadas

Klaipėdos jūrų uosto laivynas kaip distiliacinį kurą naudoja ISO-F-DMA ir ISO-F-DMB markių produktus, tenkinančius penktosios LST ISO 8217:2012 redakcijos specifikaciją [1]. Pagalbiniais laivyno įrenginiams (generatoriams, šaldytuvams ir kt.) paprastai naudojamas ISO-F-DMX markės kuras, kuris yra lengvesnis, švaresnis, tačiau dėl didesnės jo kainos Lietuvos jūrų laivininkystėje jis nenaudojamas. Distiliacinio jūrinio kuro Lietuvos laivynas sudegina apie 20 t/p [1]. Įprastinis distiliacinis jūrinis kuras gaminamas iš naftos, o jo frakcinė ir cheminė sudėtis labai artima dyzelinui, tik LST ISO 8217:2012 specifikacijoje reikalavimai, keliami kai kuriems kokybės parametrams, pvz., sieros kiekiui, takumo temperatūrai, nėra tokie griežti kaip automobiliniam dyzelinui [2]. Todėl sudaromos realios prielaidos, kad jūrinis kuras gali būti gaminamas ir iš alternatyviųjų, antrinių žaliavų, tačiau nebūtinai naftos perdirbimo įmonėje.

Dauguma sąvartynuose kaupiamų plastikų yra biologiškai neskaidžios medžiagos. Vienas iš jų kiekio mažinimo būdų yra utilizavimas atliekų deginimo įrenginyje [3, 4]. Pažangesnis būdas, kaip panaudoti plastikų atliekas – jas perdirbti į kurą. Organiniai polimerai, kurių elementinėje sudėtyje nėra heteroatomų, pasižymi didžiausia energetine verte, todėl kuro gamyboje kaip žaliava yra patraukliausi. Labiausiai paplitę tokie polimerai yra polietilenas, polipropilenas,

polistirenas ir polistireno bei butadieno kopolimerai. Daugelis tokio tipo perdirbimo technologijų ir mokslinių darbų yra dedikuoti plastikų dujų frakcijai [5–7]. Tokiam perdirbimo būdai nėra svarbi polimerinės žaliavos cheminė sudėtis, nes proceso tikslas yra sintezės dujų gamyba. Perdirbant organines polimerines atliekas termolizės būdu, gaunama ir skystoji produkto frakcija, kurios cheminė sudėtis bei cheminės ir fizinės savybės priklauso nuo žaliavos cheminės sudėties. Šioje polimerų perdirbimo sferoje atliekami tyrimai naudojant vienos rūšies plastikus, taip pat ir jų mišinius [8–11], tačiau plačiai nenagrinėjamos skystųjų produktų savybės ir tradicinių naftos produktų pakaitų gamybos galimybės.

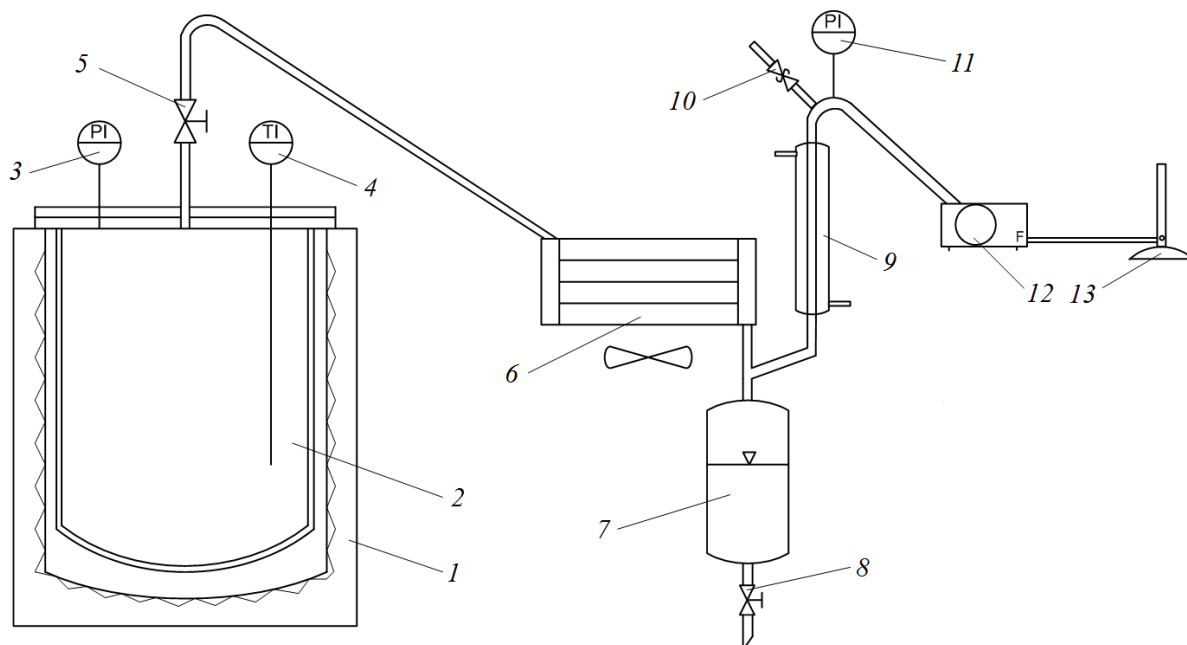
Šio darbo tyrimams pasirinktas polipropilenas, nes tai didelės cheminės šiluminės vertės produktas, kurio sudėtyje nėra halogenų ir sieros. Taip, gaminant kurą, nebūtų produkto cheminio valymo problemos. Skystieji polipropileno termolizės produktai dėl jų šakotos struktūros, manoma, turėtų turėti ir mažesnę stingimo temperatūrą, nei, pvz., iš polietileno analogiškai pagaminti produktai.

Darbo tikslas – panaudojant polipropileno atliekas kaip žaliavą, pagaminti Klaipėdos jūrų uoste naudojamo distiliacinio jūrinio kuro ISO-F-DMA, ISO-F-DMB bei ISO-F-DMX markės atitinkančius pakaitus. Darbo uždavinys – parinkti proceso vykdymo parametrus, siekiant pagaminti didžiausios išeigos žaliavinę skystąją frakciją, kuri vėliau bus perdirbama į jūrinį kurą.

Tyrimų metodika

Kaip termolizės tyrimų žaliava naudota polipropileninės kilmės pakavimo medžiagos, nebetekusios savo pirminės paskirties. Pirminis žaliavos

perdirbimas yra termolizės procesas, kurio valdomi parametrai yra temperatūra, slėgis ir žaliavos bei tarpinių produktų išbuvimo reaktoriuje laikas. Polipropileno termolizės įrenginys pavaizduotas 1 pav.



1 pav. Polipropileno termolizės įrenginys: 1 – elektrinė mufelinė krosnis, 2 – termolizės reaktorius, 3 – slėgio daviklis, 4 – termopora, 5 – sklendė-slėgio reguliatorius, 6 – priverstinės konvekcijos oro aušintuvas-kondensatorius, 7 – skystojo ir dujinio produkto separatorius, 8 – skystojo produkto išleidimo sklendė, 9 – vandens aušintuvas-kondensatorius, 10 – apsauginis vožtuvas, 11 – manometras, 12 – dujinio produkto tūrio matavimo skaitiklis, 13 – fakelas

Termolizės reaktorius yra 3 l talpos, cilindrinis, apvaliadugnis, slėgiminis indas, sandarinamas aliuminine tarpine, uždaromas varžtais tvirtinamu dangčiu, kuriame įmontuota termoporos kišenė, slėgio daviklis ir termolizės produktų išleidimo atvamzdis su reguliuojama sklende. Reaktorius kaitinamas reguliuojamos galios elektrinėje mufelinėje krosnyje. Iš reaktoriaus ištekęs produktų, esančių garų būsenos, srautas, aušinamas oriniame, priverstinės konvekcijos aušintuve-kondensatoriuje, iš kurio po dalinės kondensacijos reakcijos produktai patenka į stiklinį skysčio ir garų separatorių. Atskirtas garų srautas prateka pro vertikalią vandens aušintuvą-kondensatorių, kuriame susikondensuoja ir grąžinami į separatorių likę ir su garų srautu ištekęję skystieji reakcijos produktai, o atsiskyrę dujų ir garų srauto komponentai prateka pro dujų skaitiklį ir sudeginami fakele. Skystoji proceso fazė yra tarpinis produktas jį toliau perdirbti, siekiant pagaminti distiliacinio jūrinio kuro markės atitinkantį produktą. Kadangi darbo tikslas yra distiliacinio jūrinio kuro gamyba, todėl žaliavos termolizės įrenginio darbo pobūdis pasirinktas pusiau nuolatinis distiliacinis.

Polipropileno 1 kg įkrovos termolizė vykdyta keliant temperatūrą hermetiškai uždarytame reaktoriuje. Terminio skilimo metu susidarę lakūs produktai besikaupdami didina slėgį reaktoriuje. Atliekant eksperimentą, vykdyti atskiri procesai reaktoriui suteikiama pastovi – 3 kW – šiluminė galia, fiksuojami proceso slėgis ir temperatūra per laiką, kol slėgis

reaktoriuje pasieks 25, 40, 60 ir 80 bar. Paskui, atidarius sklendę, leidžiama produktams ištekti garų fazėje, kad jie toliau būtų perdirbti. Procesas baigiamas tada, kai, neviršijant 600 °C temperatūros, iš reaktoriaus nustoja skintis skilimo dujos. Žaliavos, tarpinių ir galutinių reakcijos produktų išbuvimo laikas reaktoriuje priklauso nuo to, kaip sparčiai didėja pasirinktas slėgis, kuriam įtakos turi reaktoriuje vykstantys termocheminiai procesai.

Termolizės skystojo produkto lengvieji komponentai atskiriami distiliuojant apvaliadugnėje kolboje su deflegmatoriumi. Taip užtikrinamas didesnis perskymo efektyvumas, t. y. ryškesnė pliūpsnio temperatūros pokyčio priklausomybė nuo distiliato kiekio.

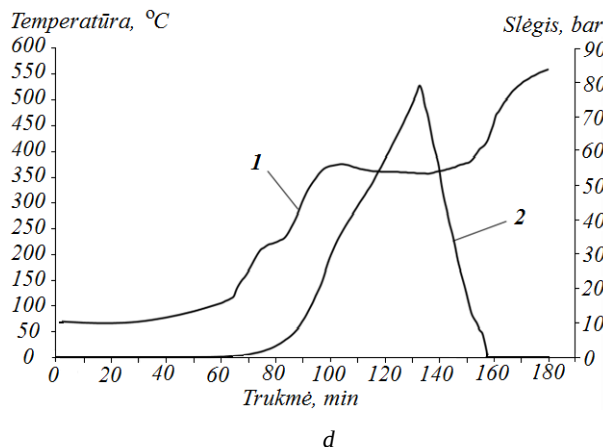
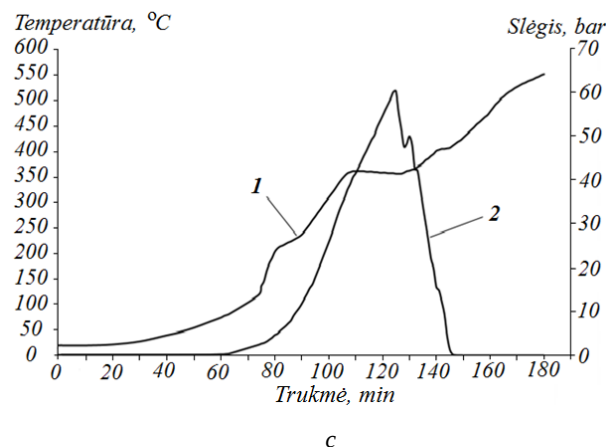
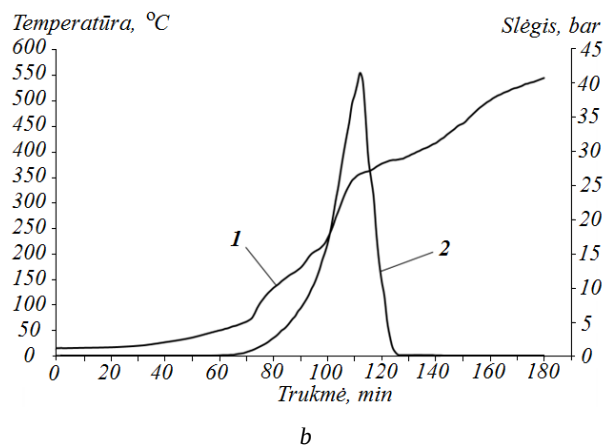
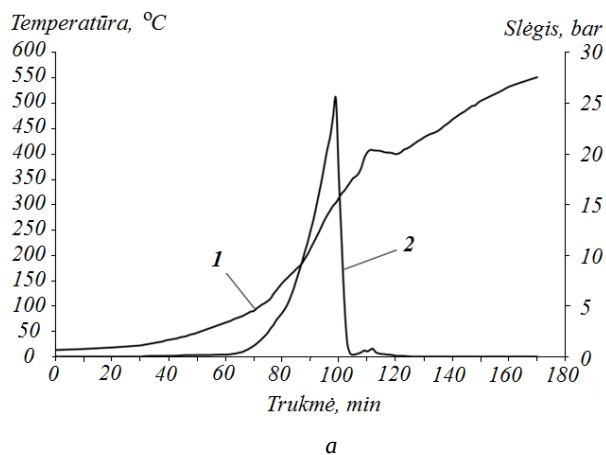
LST ISO 8217:2012 specifikacijoje pateiktų distiliacinio jūrinio kuro kokybės parametrų vertės nustatytos taikant standartinius tyrimo metodus: kinematinė klampa – LST EN ISO 3104, tankis – LST EN ISO 3675, koksingumas – LST EN ISO 10370, pliūpsnio temperatūra uždareme tiglyje – LST EN ISO 2719, takumo temperatūra – LST EN ISO 3016, drumstimosi temperatūra – LST EN ISO 23015 (ISO 3015), cetano indeksas – LST EN ISO 4264, pelenų kiekis – LST EN ISO 6245, vandens kiekis – ISO 3733. Skystojo produkto distiliacijos charakteristika ištirta taikant LST EN ISO 3405 metodą.

Lengvosios frakcijos individualioji cheminė sudėtis, ištirta dujų chromatografu „GCMC-QP2010 Ultra“ su masių detektoriumi.

Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Polipropileno termolizės proceso temperatūros ir slėgio kitimo dinamika pateikta 2 pav.

Atlikus polipropileno termolizę, gauti rezultatai rodo, kad intensyviausiai proceso žaliava skyla esant 360 °C temperatūrai, o dėl endoterminių termolizės reakcijų, temperatūra sumažėja (iki 19 °C, esant 80 bar), stacionariai kaitinant reaktorių viso proceso metu.



2 pav. Polipropileno termolizės proceso, temperatūros (1) ir slėgio (2) kitimas laiko tėkmėje. Didžiausias slėgis: a – 25 bar; b – 40 bar; c – 60 bar; d – 80 bar

1 lentelė. Polipropileno termolizės produktų išeigos priklausomybė nuo proceso vykdymo sąlygų

Termolizės proceso parametrai			Produkto agregatinės būsenos išeiga, % masės		
slėgis, bar	temperatūra, °C	trukmė, min	dujinės	skystosios	kietosios
25	304	99	8,32	74,70	16,98
40	356	112	14,27	67,90	17,83
60	355	125	18,51	61,21	20,28
80	357	133	21,25	62,61	16,14

Polipropileno termolizės metu, kartu vyksta konkuruojančios žaliavos cheminės reakcijos: molekulinės masės mažėjimas (dujinio ir skystojo produkto gamyba) ir tankėjimas (aromatizacija, polikondensacija, koksavimas). Vykstant mišrioms

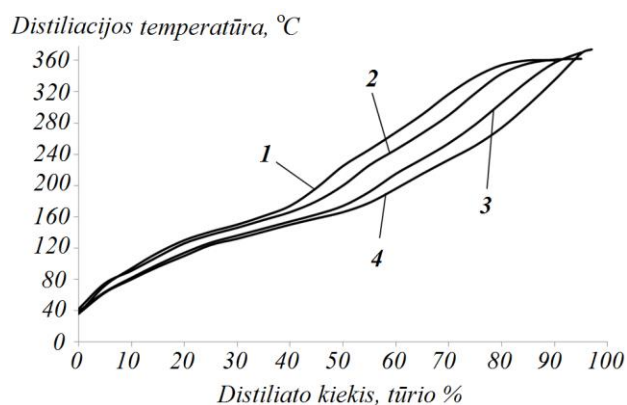
Vykstant procesą, esant didesniai slėgiui, susidarys reakcijos produktai ilgiau išbūna reakcijos zonoje, todėl vyksta antrinės šių produktų cheminio kitimo reakcijos. Dalis šių reakcijų yra tarpinių produktų skilimas, todėl reakcijos produktų mišinyje neišvengiamai daugėja termodinamiškai stabilių, esant proceso sąlygoms, dujinių komponentų (1 lent.), kurių išeigos didėjimas susijęs su šio darbo uždaviniu.

terminės destrukcijos reakcijoms, esant padidintam slėgiui, dujų fiksacijos reakcijų greitis sumažėja, todėl padidintas slėgis procese teigiamai prisideda vykstant darbo uždaviniui. Tačiau, įvertinant termolizės įrenginio specifiką, reikia pažymėti, kad kai pakankama jo inercija,

vykdant procesą didesniame slėgyje, ilgiau reakcijos zonoje išbūna ir susidarę produktai, kurie dalyvauja antrinėse skilimo bei sutankėjimo reakcijose. Rezultatas – didėjanti dujinio ir mažėjanti skystojo produkto išeiga. Polipropileno termolizės produktų išeigos priklausomybės rezultatai nuo proceso vykdymo sąlygų pateikti 1 lentelėje.

Tyrimų rezultatai rodo, kad didinant proceso slėgį neišvengiamai didėja ir susidariusių produktų išbūvimo trukmė reakcijos zonoje, dėl ko vyksta antrinis jų skilimas, o dėl to didėja dujinio produkto išeiga. Skystosios frakcijos išeiga mažėja. Ji transformuojasi į dujinius arba kietafazius produktus. Vykstant koksavimo reakcijoms, kietoji termolizės fazė formuojasi iš susidariusios skystosios. Didėjant proceso slėgiui, kartu ir proceso trukmei, susiformavusi skystoji fazė vis ilgiau išbūna reaktoriuje, todėl kietosios fazės išeiga didėja. Vykdamas procesą, esant 80 bar slėgiui, termolizės reakcijos visame reaktoriaus tūryje prasideda apie 108 proceso minutę, kaip ir esant 60 barų slėgiui. Tačiau, vykdamas procesą, esant 80 bar slėgiui, jis reaktoriuje minėtu momentu yra 15 bar mažesnis. Tai ir yra priežastis, kad susiformavę pirminiai skilimo produktai, užlaikyti reakcijos zonoje, didesniu greičiu transformuojasi į dujinius, bet ne į kietuosius antrinio skilimo produktus (1 lent.).

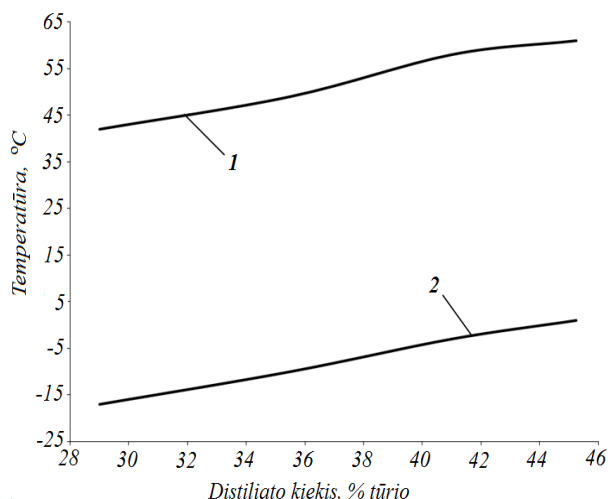
Nustatytos skystųjų polipropileno termolizės produktų distiliacijos charakteristikos (3 pav.). Rezultatai rodo, kad skystuosius produktus, susiformavusius esant didesniam proceso slėgiui, sudaro mažesnės virimo temperatūros angliavandeniliai, ypač tai išryškėja 40–80 tūrio procentų distiliato kiekio intervale. Didėjant proceso slėgiui ir trukmei, daugiau junginių, sudarančių skystąją termolizės produktą, yra patyrę antrinio skilimo reakcijas. Dėl šios priežasties yra stebimas skystojo produkto frakcinės sudėties lengvėjimo, didėjant proceso slėgiui, dėsningumas. Bendras visų keturių skystųjų termolizės produktų virimo temperatūros intervalas praktiškai yra vienodas – nuo 38 iki 360 °C (3 pav.).



3 pav. Skystųjų produktų, gautų vykdamas polipropileno termolizės procesą, esant 1 – 25 bar; 2 – 40 bar; 3 – 60 bar; 4 – 80 bar slėgiui, distiliacijos charakteristikos

Gauta žaliavinė skystoji termolizės fazė yra per plačios frakcinės sudėties, kad atitiktų svarbiausius distiliacinio laivų kuro reikalavimus. Joje esant lengviausiems komponentams ir ištirpusioms dujoms

daugėja produkto nuostolių dėl nugaravimo, teršiama aplinka, o dėl šių komponentų didelio sočiųjų garų slėgio mažėja produkto pliūpsnio temperatūra. Išvardytos priežastys neleidžia šio produkto panaudoti kaip jūrinio kuro, nes neatitinka šiam produktui keliamų priešgaisrinio saugumo reikalavimų. Tuo tikslu sudaryta skystojo produkto pliūpsnio temperatūros priklausomybė nuo lengvųjų komponentų nudistiliavimo dalies. Siekiant sumažinti lengvųjų komponentų sanklotą, t. y. didinti komponentų atskyrimo tikslumą, distiliacija vykdyta panaudojant deflegmatorių. Sudarytos pliūpsnio ir takumo temperatūros nuo distiliato kiekio priklausomybės yra naudingos, prognozuojant pasirinktų distiliacinio jūrinio kuro markių ir sezoniškumo potencialiąsias išeigas. Šio tyrimo rezultatai (4 pav.) rodo, kad, gaminant ISO-F-DMX markės jūrinį kurą, reikia nudistiliuoti mažiausiai 29 tūrio proc. lengviausių produkto komponentų, norint pasiekti standarto reikalaujamą ne mažesnę kaip 43 °C pliūpsnio temperatūrą. Nudistiliavus 45 tūrio proc. lengviausių skystosios frakcijos komponentų, gaunamos ISO-F-DMA ir ISO-F-DMB kuro markės atitinkančios frakcijos. Tačiau po distiliacijos padidėjusi produkto stingimo temperatūra (4 pav.) nebeleidžia šios frakcijos naudoti žieminės ISO-F-DMA markės jūrinio kuro gamybai (3 lent.).



4 pav. Skystojo termolizės produkto pliūpsnio (1) ir takumo (2) temperatūros priklausomybė nuo lengvųjų komponentų nudistiliuoto kiekio

Dalinės distiliacijos metodu didinant produkto pliūpsnio temperatūrą, gaminamojo produkto išeiga mažėja, o jo takumo temperatūra didėja. Šio parametro vertė lemia, ar produktas galės būti naudojamas kaip žieminis, ar tik kaip vasarinis kuras (3 lent.). Įvertinus polipropileno termolizės skystųjų produktų išeigą (1 lent.), potenciali ISO-F-DMX markės, žieminės ir vasarinės klasės kuro išeiga siektų 53 masės proc., o ISO-F-DMA ir ISO-F-DMB markių vasarinės klasės kuro išeiga – 41 masės proc. Šių dviejų markių, žieminės klasės kuro, nenaudojant specialiųjų cheminių priedų ar papildomo tarpinių produktų perdėbimo, pagaminti negalima.

Polipropileno termolizės skystojo produkto standarto reikalavimų neatitinkančios koksingumo vertės (3 lent.) siejamos su pagaminto produkto chemine sudėtimi. Alkenai ir ypač alkadienai, esant inertinei aplinkai ir didelei temperatūrai, gerokai greičiau ciklizuojasi, aromatizuojasi ir polikondensuojasi nei angliavandeniliai, esantys iš naftos taikant ne destruktinius metodus, išskirtose frakcijose.

Iš polipropileno termolizės skystojo produkto nudistiliuota mažos virimo temperatūros skystoji frakcija, kuri pagal jos molekulinę masę patenka tarp dujinių termolizės produktų ir gaminamos jūrinio laivų kuro

frakcijos. Taikant dujų chromatografijos metodą, šioje lengvojoje frakcijoje iš viso identifikuoti 164 junginiai, iš kurių 15 yra didesniais kiekiais kaip 1 proc. Šių angliavandenilių cheminė struktūra ir sudėtis (vyrauja izomerinės struktūros alkanai, cikloalkanai ir alkenai) (2 lent.) rodo aukštą jos oktaninį skaičių. Nesotieji angliavandeniliai, ypač dienai, linkę polimerizuotis ir dervėti, dėl ko mažėja produkto cheminis stabilumas. Tačiau po jų pašalinimo arba hidrinimo, ši frakcija būtų vertinga sudedamoji dalis automobilinio benzino gamybai.

2 lentelė. Skystojo termolizės produkto, lengvosios frakcijos, dujų chromatografijos analizės apibendrinti rezultatai

Sulaikymo laikas, min.	Smailės plotas, %	Junginys
2,587	3,00	2,4-dimetil-1-pentenas
2,714	2,36	2,4-dimetil-1,4-pentadienas
2,824	1,25	benzenas
3,619	1,30	1,1,2-trimetil-3-metilciklopropanas
5,291	1,48	4,5-dimetil-1-heksanas
5,351	1,44	4-metil-2-heptenas
5,668	10,16	2,3,4-trimetilpentanas
7,698	2,02	1,1,3,4-tetrametilciklopentanas
8,846	2,03	2,3,4-trimetilheksanas
9,217	2,24	1,3,5-trimetilcikloheksanas
10,010	1,5	2,4-dimetil-2,6-oktadienas
10,526	43,58	2,4-dimetil-1-heptenas
11,244	2,68	1,3,5-trimetilcikloheksanas
12,449	1,65	p-ksilenas
14,573	1,92	3,4-dimetil-1-oktenas

3 lentelė. Pagaminto polipropileno skystojo produkto kokybės parametrų palyginimas su ISO 8217:2012 specifikacijos aktualių parametrų vertėmis

Parametras	LST ISO 8217:2012 kuro markių specifikacija			Polipropileno termolizės skystasis produktas	
	ISO-F-DMX	ISO-F-DMA	ISO-F-DMB		
Kinematinė klampa, 40 °C, mm ² /s	1,4–5,5	2,0–6,0	2,0–11,0	2,505	4,243
Tankis, 15 °C, kg/m ³	–	≤ 890,0	≤ 900,0	807,3	819,1
Koksingumas, % masės	≤ 0,3	≤ 0,3	≤ 0,3	2,31	2,96
Pliūpsnio temperatūra, °C	≥ 43	≥ 60	≥ 60	43	60
Takumo temperatūra, °C žieminė klasė vasarinė klasė	≤ -6 ≤ 0	≤ -6 ≤ 0	≤ 0 ≤ 6	-17	0
Drumstimosi temperatūra, °C	≤ -16	–	–	– *	–
Cetano indeksas	≥ 45	≥ 40	≥ 35	60	63
Pelenų kiekis, % masės	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	0,01	0,02
Vandens kiekis, % tūrio	–	–	≤ 0,3	0,042	0,058

* – Parametro negalima išmatuoti dėl nepakankamo produkto skaidrumo.

Chromatografiniai tyrimų rezultatai rodo nemažą kiekį alkenų ir alkadienų. Šie angliavandeniliai yra ypač nestabilūs ir reaguoja tarpusavyje, polimerizuodamiesi, ciklizuojamiesi, aromatizuodamiesi, dėl ko jie greitai tamsėja, o pernelyg padidėjus reakcijos produktų molekulinei masei sumažėja jų tirpumas ir krinta nuosėdomis. Dėl šios priežasties buvo neįmanoma išmatuoti frakcijos, skirtos ISO-F-DMX markės kurui gaminti, drumstimosi temperatūros. ISO-F-DMX markės kuras iš tiriamos žaliavos gali būti gaminamas tiek žieminis, tiek vasarinis. Kitų markių distiliacinis jūrinis kuras gali ir neatitikti standarto reikalavimų, keliamų žieminio kuro klasei (3 lent.).

Išvados

1. Nustatyta, kad didinant polipropileno termolizės slėgį nuo 25 iki 80 bar, susidariusio skystojo produkto išeiga mažėja nuo 74,70 iki 62,61 masės procento, o dujinio – didėja nuo 8,32 iki 21,25 masės procento.
2. Didėjant polipropileno termolizės proceso slėgiui, susidariusio skystojo produkto distiliacijos charakteristika yra lėkštesnė, t. y. produktą (ypač sunkiąją dalį, daugiau kaip 40 tūrio proc.) sudaro mažesnės virimo temperatūros junginiai.
3. Apskaičiuota, kad iš polipropileno atliekų, lengviausiojo distiliacinio ISO-F-DMX markės jūrinio kuro galima pagaminti 53 masės proc. žieminės ir vasarinės klasės, o kitų markių distiliacinio, vasarinės klasės, jūrinio kuro potenciali išeiga sudaro 41 masės proc.

Literatūra

1. Privatus pokalbis su AB „Lietuvos jūrų laivininkystė“ technikos direktoriumi.
2. Lietuvos standartizacijos departamentas. LST ISO 8217:2012. Naftos produktai. Kuras (F klasė). Jūrų laivų kuro techniniai reikalavimai (tapatus ISO 8217:2012).
3. **Lei Z., Yu M., Chia-Lung Ch., Jing-Yuan A. W.** Pyrolysis for Waste Plastics Recycling // R3C-IWWG-NEA International Symposium, 2011.
4. **Reid Lea W.** Plastic incineration versus recycling: a comparison of energy and landfill cost savings // *Journal of Hazardous Materials*. 1996. Vol. 4. P. 295–302.
5. **Mastellone M. L., Arena U.** Fluidized bed gasification of plastic waste: effect of bed material on process performance // 55th International Energy Agency – Fluidized Bed Conversion MEETING, 2007.
6. **Faravelli T., et al.** Gas product distribution from polyethylene pyrolysis // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1999. Vol. 52. N 1. P. 87–103. [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00032-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00032-7)
7. **Arena U., Zaccariello L., Mastellone M. L.** Tar removal during the fluidized bed gasification of plastic waste // *Waste Manage.* 2009. Vol. 29. P. 783–791. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2008.05.010>

8. **Lee K. H., Shin D. H.** Characteristics of liquid product from the pyrolysis of waste plastic mixture at low and high temperatures: Influence of lapse time of reaction // *Waste Management*. 2007. Vol. 27. N 2. P. 168–176. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2005.12.017>
9. **Blazso M.** Composition of Liquid Fuels Derived from the Pyrolysis of Plastics, in *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics* // John Wiley & Sons Ltd, 2006. P. 315–344. <http://dx.doi.org/10.1002/0470021543>
10. **Demirbas A.** Recovery of chemicals and gasoline-range fuels from plastic wastes via pyrolysis // *Energy Sources*. 2005. Vol. 27. N 14. P. 1313–1319. <http://dx.doi.org/10.1080/009083190519500>
11. **Predel M. K.** Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidized bed reactor and on a Pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes // *Polymer Degradation and Stability*. 2000. Vol. 70. P. 373–385. [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00131-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00131-2)

R. Butkutė, L. Miknius

PRODUCTION OF MARINE DISTILLATE FUEL OIL FROM WASTE POLYPROPYLENE

Summary

A semibatch distillative thermolysis of polypropylene waste under 25, 40, 60 and 80 bar was performed. The yield of the resulting products and the distillation characteristics of the liquid thermolysis products depending upon the process conditions have been investigated. It was determined that as the pressure of the thermolysis process increased from 25 to 80 bars, the yield of the liquid product decreased from 74.7 to 62.6 %, whereas the yield of the gaseous product increased by 8.3 to 21.3 %. The liquid product obtained under higher pressure had more flat distillation characteristics, especially the distillate that boils off beyond 40 %, composed of lower molecular mass compounds. In order to assess the potential yield of thermolysis products for the production of the marine distillate fuel, there was set a dependence of the flash point of the liquid fraction upon the light component cut content. According to the ISO 8217:2012 specification, the quality characteristics of the obtained fractions have been investigated. The GC of the lightest liquid fraction (naphta), not suitable for a marine fuel because of a too low flash point, showed the predominance of isoparaffins – a useful feedstock for gasoline production. Carbon residue values of the liquid thermolysis product do not comply with the standard specification because of a significant content of alkenes and alkadienes. The latter at a higher temperature are particularly apt to polymerization, cyclization, and aromatization. During these reactions, carbon residue precursors are formed. The calculated yield of the obtained polypropylene thermolysis liquid fractions compatible with distillate marine fuels of summer and winter grades was 53 % for the ISO-F-DMX category and 41 % for the ISO-F-DMA and ISO-F-DMB categories which are used in the Lithuanian shipping fleet.