

Technological aspects of selected chemical recycling modules for mixed plastics in petrochemical production

Aspekty technologiczne wybranych modułów recyklingu chemicznego zmieszanych tworzyw sztucznych w produkcji petrochemicznej

OPEN ACCESS DOI: 10.15199/62.2026.5.10

Methods for processing pyrolysis oils derived from postconsumer plastic waste mainly by steam cracking was presented. Particular attention was paid to their suitability as feedstocks in the petrochem. industry. A total of 21 pyrolysis oil samples collected from Polish industrial plants were analyzed, subjected to fractional distillation and elemental anal. to quantify metals, metalloids and heteroatoms-contg. species. Extensive exceeding of acceptable industrial limits for Cl, Si, Ca, Fe, Na, K, S, N and P (often by one or more orders of magnitude) were evidenced. Extensive pretreatment of the crude oils by catalytic processes was recommended. Key technol. barriers were discussed and potential integration pathways into the existing Polish refinery-petrochem. infrastructure were proposed.

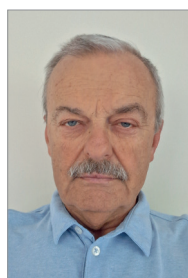
Keywords: chemical recycling, pyrolysis oil, inorganic contaminants, petrochemical processing, dechlorination, hydrotreating, metal adsorption

Przedstawiono kompleksową analizę jakościową i technologiczną frakcji olejów z pirolizy odpadów tworzyw sztucznych, skupiając się na ich potencjale aplikacyjnym w instalacjach petrochemicznych, w szczególności w procesie krakingu parowego. Przebadano 21 próbek olejów pirolitycznych z instalacji krajowych, obejmujących szerokie spektrum strumieni odpadowych oraz różne rozwiązania procesowe ich wytwarzania. Próbki poddano destylacji frakcyjnej i analizie elementarnej pod kątem zawartości metali, półmetali i heteroatomów. Wyniki wykazały znaczące przekroczenia dopuszczalnych limitów Cl, Si, Ca, Fe, Na, K, S, N i P, nierzadko o rząd wielkości lub więcej, co jednoznacznie wyklucza możliwość bezpośredniego zastosowania tych olejów w procesach petrochemicznych bez zaawansowanego oczyszczania. Na podstawie analizy wyników przedstawiono rekomendowany ciąg technologiczny przygotowania wsadu, obejmujący katalityczne odchlorowanie, hydrowyodróżnienie oraz adsorpcyjne usuwanie metali. Wskazano również kluczowe bariery oraz możliwe ścieżki integracji strumieni z istniejącą infrastrukturą rafinerijno-petrochemiczną w Polsce.

Słowa kluczowe: recykling chemiczny, oleje pirolityczne, zanieczyszczenia nieorganiczne, przetwarzanie petrochemiczne, katalityczne odchlorowanie, hydrowyodróżnienie, adsorpcyjne usuwanie metali



Dr inż. Antoni R. MIGDAŁ (ORCID: 0000-0002-0514-851X) w roku 1999 ukończył studia na kierunku materiałoznawstwo produktów naftowych na Wydziale MiTO Politechniki Radomskiej (obecnie Uniwersytet Radomski). W 2006 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych na Politechnice Warszawskiej. W Instytucie Chemii Przemysłowej (obecnie Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Chemii Przemysłowej imienia Profesora Ignacego Mościckiego) jest zatrudniony od 2004 r., obecnie kieruje Grupą Badawczą Technologii Chemicznej. Jest współautorem 17 patentów i zgłoszeń patentowych, 7-krotnym laureatem konkursów i targów wynalazków. Jest wykładowcą przedmiotu „Rynek magazynowania energii” na WAB we Wrocławiu. Specjalność – nowe technologie i techniki w technologii i inżynierii chemicznej, kataliza, gospodarka cyrkularna i wodorowa, recykling chemiczny, skalowanie procesów chemicznych, w tym tych niekonwencjonalnych.



Dr hab. inż. Robert BRZozowski (ORCID: 0000-0002-2422-5015) w roku 1981 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej Filia w Płocku. Obecnie pracuje w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Chemii Przemysłowej im. Profesora Ignacego Mościckiego w Warszawie na stanowisku Lidera Obszaru Pionu Badawczego w Sekcji Skalowania i Pilotażu w Grupie Badawczej Technologii Chemicznej. Specjalność – badania i projektowanie technologii procesów syntezy organicznej i procesów rozdzielania.

*** Adres do korespondencji:**

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Chemii Przemysłowej im. Profesora Ignacego Mościckiego, ul. Rydygiera 8, 01-197 Warszawa, tel.: +48 517-883-146, e-mail: antoni.migdal@ichp.lukasiewicz.gov.pl

Dynamiczny wzrost globalnej produkcji tworzyw sztucznych oraz konsekwentne zwiększanie wolumenu odpadów polimerowych generują presję na rozwój technologii umożliwiających ich ponowne przetwarzanie w obiegu materiałowym. Według danych branżowych światowa produkcja tworzyw sztucznych przekroczyła 400 Tg/r, a prognozy wskazują, że do 2050 r. wielkość ta może wzrosnąć nawet 4-krotnie¹⁾. W ujęciu europejskim ok. 40% produkowanych polimerów trafia na rynek opakowaniowy i analogiczne proporcje obserwuje się w Polsce, gdzie sektor opakowań odpowiada za 35% krajowej konsumpcji tworzyw²⁾.

Znaczące ilości odpadów polimerowych trafiają do strumienia odpadów komunalnych. Dane Eurostatu wskazują, że w 2023 r. statystyczny mieszkaniec Polski wytworzył 367 kg odpadów komunalnych, co przy populacji rzędu 37,6 mln odpowiada ok. 13,7 Tg odpadów⁴⁾. Równoległe raporty GUS za lata 2023–2024 potwierdzają zbliżone wolumeny wynoszące odpowiednio 13,4 oraz 14,2 Tg^{3, 4)}. Uśredniony udział frakcji tworzywowych, szacowany na 10–11%, przekłada się na dostępność 1,4–1,5 Tg zużytych tworzyw możliwych do zagospodarowania⁵⁾. Znaczne ilości tworzyw opuszczają również obrót handlowy jako odpady przemysłowe. W 2023 r. wytworzono 109,4 Tg odpadów przemysłowych, a rok później 102,6 Tg, przy czym 19–20% pochodziło z działalności produkcyjnej, a 10–11% z budownictwa⁴⁾. Brakuje jednak wiarygodnych danych określających udział tworzyw w tej frakcji, co stanowi istotną barierę w projektowaniu bilansów podaży dla recyklingu chemicznego.

W kontekście krajowego systemu petrochemicznego szczególne znaczenie ma dostępność instalacji mogących potencjalnie zagospodarować oleje pirolityczne jako wsad. Polska przerabia rocznie 24–29 Tg ropy naftowej, a dodatkowo funkcjonuje instalacja odwodornienia PDH (*propane dehydrogenation*) oraz instalacje produkcji poliestrów i polimerów, generujące popyt na benzen, *p*-ksylen, styren, etylen i propylen^{6, 7)}. Oznacza to realny potencjał włączenia strumieni z recyklingu chemicznego do obiegu petrochemicznego, o ile spełnione zostaną odpowiednie wymagania jakościowe.

Kluczową barierą praktycznego wykorzystania olejów z pirolizy jest jednak zawartość zanieczyszczeń nieorga-

nicznych i obecność heteroatomów w szkieletach molekuł organicznych, która może prowadzić do wielu negatywnych zjawisk, takich jak dezaktywacja katalizatorów, korozja, koksowanie węzownic pieców krakingowych lub powstawanie niepożądanych produktów ubocznych w petrochemicznych procesach katalitycznych. W literaturze podkreśla się, że maksymalna dopuszczalna zawartość niektórych pierwiastków jest na bardzo niskim poziomie, np. akceptowalne stężenie chloru w instalacjach petrochemicznych wynosi zaledwie 1–3 ppm. Przykładem tej wrażliwości jest tzw. kryzys chlorkowy z 2019 r., kiedy to potwierdzono wrażliwość krajowych instalacji na zanieczyszczenia tego typu, gdy do rurociągu „Przyjaźń” wtłoczono ropę z nadmierną zawartością chlorków, przekraczającą dopuszczalne wartości określone w normie GOST (10 ppm dla Urals⁸⁾).

Dostępne opracowania literaturowe wskazują, że udział zanieczyszczeń w olejach pirolitycznych może znacząco przewyższać limity akceptowalne dla procesów petrochemicznych. Konieczna jest uprzednia integracja z procesami głębokiego oczyszczania, zanim możliwe będzie skierowanie frakcji płynnych z pirolizy recyklatów na zasilenie infrastruktury przemysłowej. Kompleksową analizę obecności wielu pierwiastków, takich jak: Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Ti, Zn oraz Cl, Br i P we frakcjach olejów pirolitycznych przedstawili Kusenberga i współpracownicy⁹⁾, wskazując jednoznacznie na konieczność zastosowania intensywnych procesów oczyszczania i permanentnego monitoringu ich składu w czasie. Frakcje wytworzone z ropy charakteryzują się znacznie bardziej stabilnym składem w porównaniu z frakcjami wytworzonymi z wykorzystaniem odpadowych tworzyw z recyklingu.

Celem pracy była ocena jakości frakcji olejowych uzyskanych z pirolizy odpadów tworzyw użytkowych, możliwych do pozyskania lokalnie, ich porównanie z wymaganiami instalacji petrochemicznych, identyfikacja kluczowych zagrożeń procesowych wynikających z obecności zanieczyszczeń oraz określenie potencjalnych metod oczyszczania niezbędnych do uzyskania przez pochodzące z recyklingu frakcje olejowe statusu strumienia o jakości kompatybilnej z wymogami nowoczesnych instalacji rafineryjnych i petrochemicznych.



Dr inż. Osazuwa Y. OSAWARU (ORCID: 0000-0002-3992-4409) ukończył studia magisterskie na Politechnice Warszawskiej, a następnie w 2005 r. studia doktoranckie pod kierownictwem prof. Jacka Kijeńskiego. Do 2006 r. był adiunktem na macierzystej uczelni, a od 2004 r. jest zatrudniony w Sieci Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Chemii Przemysłowej im. Profesora Ignacego Mościckiego w Warszawie, obecnie na stanowisku głównego specjalisty w Pionie Badawczym. Specjalność – kataliza w technologii organicznej i recyklingu polimerów.



Mgr inż. Piotr LEWANDOWSKI (ORCID: 0009-0001-2207-9093) w roku 2013 ukończył studia magisterskie na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej. Jest głównym specjalistą w Grupie Badawczej Technologii Chemicznej, w Sekcji Modelowania Procesowego w Sieci Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Chemii Przemysłowej imienia Profesora Ignacego Mościckiego w Warszawie. Specjalność – modelowanie zaawansowanych procesów chemicznych i petrochemicznych, ze szczególnym ukierunkowaniem na wspieranie projektowania, optymalizacji i skalowania technologii chemicznych do skali pilotażowej.

Przegląd literatury i kontekst technologiczny

Podstawą do zrozumienia złożoności zagadnienia jest poznanie stopnia skomplikowania materiału, jakim jest wyglądające niewinnie tworzywo sztuczne. W wyrobach z tworzyw sztucznych polimer stanowi tylko część układu materiałowego. Właściwości użytkowe i przetwórcze kształtowane są przez kontrolowane i kierunkowe wprowadzenie wieloskładnikowych pakietów dodatków z grup: stabilizatorów, antyutleniaczy, plastyfikatorów, pigmentów, napełniaczy mineralnych (np. CaCO_3 i SiO_2), środków poślizgowych i retardantów palności (do niedawna zawierających brom i tlenek antymonu), a także przez pozostałości katalizatorów lub reagentów procesowych. Podczas pirolizy dodatki te w istotnym stopniu przechodzą do frakcji ciekłych, wprowadzając do olejów związane chemicznie formy pierwiastków, takich jak Ca, Si, Fe, Zn, Sb, Pb oraz halogeny i inne heteroatomy, które determinują przydatność petrochemiczną produktu. Ujęcia syntetyczne wskazują, że to właśnie dodatki, a nie sam polimer (wyjątki to polimery halogenowe i azotowe), są najczęściej głównymi nośnikami zanieczyszczeń, ograniczając integrację olejów pirolitycznych z procesami rafineryjno-petrochemicznymi⁹⁻¹².

Piroliza termiczna mieszanin polimerów (w tym strumieni o wysokiej złożoności i dużym zanieczyszczeniu) jest obecnie najbardziej rozwiniętą technologicznie metodą recyklingu chemicznego, prowadzącą do uzyskania frakcji ciekłych o szerokim zakresie temperatur wrzenia (benzynowej < 170°C, naftowej 170–360°C i ciężkiej > 360°C), potencjalnie zdolnych do zasilania wybranych węzłów petrochemicznych po odpowiednim oczyszczeniu. W literaturze podkreślana jest jednocześnie duża zmienność składu olejów pirolitycznych wynikająca z różnic w składzie surowca (rodzaje polimerów i dodatków) oraz warunków procesu (kinetyka ogrzewania, czas przebywania, konfiguracja reaktora), co wymusza indywidualne podejście do jakości i doboru technik oczyszczania i ich sekwencji^{9, 10}.

Wymagania jakościowe instalacji petrochemicznych i wrażliwość procesów

Współczesne instalacje petrochemiczne, a zwłaszcza krakery parowe SC (*steam cracker*), są wysoce narażone na kontakt z nawet śladowymi ilościami niektórych pier-

wiastków, ponieważ inicjują one koksowanie na powierzchni, powodują korozję wysokotemperaturową, zatrują katalizatory (także w procesach następczych) i zaburzają specyfikacje produktów. W literaturze branżowej i materiałach konferencyjnych podawane są restrykcyjne wartości graniczne dla wsadów do SC, mitygujące ryzyko uszkodzenia lub przyspieszonej amortyzacji^{13, 14}. Ograniczenia te obejmują m.in. udział w strumieniu Cl (≤ 3 ppm), Si ($\leq 0,5-1$ ppm), Ca ($\leq 0,5$ ppm), Na (≤ 1 ppm), Fe (≤ 1 ppb) i Hg (≤ 2 ppb) oraz zakresowe limity dla N (≤ 100 lub ≤ 2000 ppm) i S (≤ 500 ppm), i wynikają z doświadczeń eksploatacyjnych oraz mechanizmów degradacji materiałów i katalizatorów^{13, 14}.

W zbiorczych opracowaniach, w tym w pracach Kusenberga i współpr.^{9, 11}), wykazana jest obecność we frakcjach olejów z pirolizy takich pierwiastków, jak: Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Ti i Zn oraz Cl, Br i P, często na poziomach przekraczających o rząd wielkości lub więcej wymagania technologiczne SC i innych węzłów petrochemii. Pierwiastki wymagające pod tym względem szczególnej uwagi to: Cl (ryzyko korozji i HCl w gazach krakingowych), Si (tworzenie osadów krzemionkowych i zatykanie tras), Ca, Na i K (sole niskotopliwe przyspieszające koksowanie i degradację powierzchni), Fe (silna kataliza dehydrogenacji i koksowania), a także As, Sb i Pb (trucizny katalizatorów)^{9, 13, 14}.

Rola wybranych pierwiastków i mechanizmy oddziaływań z elementami konstrukcyjnymi

Dane eksploatacyjne i studia przypadków podkreślają, że Fe nawet na poziomie ppb może drastycznie skracać okresy bezawaryjnej pracy pieców krakera parowego, spowodowane przez przyspieszenie koksowania, Na/K tworzą z obecnym w stali konstrukcyjnej chromem niskotopliwe związki prowadzące do degradacji warstw ochronnych, zaś Si sprzyja powstawaniu trwałych osadów i problemów z przepływem. Obecność As, Sb i Pb wiąże się z trwałą dezaktywacją centrów aktywnych katalizatorów heterofazowych w procesach wodorowych i w etapach następnych oraz kompleksów metaloorganicznych (procesy polimeryzacji). Udział N, S i P zwiększa obciążenie procesów hydrowyodróżnienia hydroodazotowania i hydroodsarczania HDN/HDS (*hydrodenitrogenation/hydrodesulfurization*), powodując nieodwracalną dezaktywację katalizatorów przemysłowych (układy Ni-Mo, Co-Mo są wysoce wrażliwe na obecność



Mgr inż. Anna GNIADO-BARTOSIK w roku 2009 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej, specjalność biotechnologia przemysłowa. Od 2010 r. jest zatrudniona w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Chemii Przemysłowej imienia Profesora Ignacego Mościckiego w Warszawie, obecnie na stanowisku głównego specjalisty. Specjalność – zastosowanie metod *cost engineering*, analiza i ocena ekonomiczna procesów technologicznych w przemyśle chemicznym oraz analiza rynku chemiczaliów.



Dr Łukasz JEDYNAK (ORCID: 0000-0001-7714-5898) w 2005 r. ukończył studia na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, uzyskując tytuł zawodowy magistra chemii. W 2010 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Jest głównym specjalistą Pionu Badawczego w Laboratorium Analityki Farmaceutycznej w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Chemii Przemysłowej imienia Profesora Ignacego Mościckiego w Warszawie. Specjalność – analityka zanieczyszczeń pierwiastkowych z zastosowaniem techniki ICP-MS, a także opracowywanie metod oznaczania czystości chemicznej i zawartości dla API, surowców i półproduktów z zastosowaniem techniki HPLC.

fosforu w strumieniu, i to już w bardzo małych stężeniach tego pierwiastka)^{13, 14}.

Technologie oczyszczania (*pretreatment*) i ich miejsce w łańcuchu

Z uwagi na mechanizmy degradacji procesowej, literatura oraz praktyka przemysłowa rekomendują wieloetapowe sekwencje oczyszczania: (i) katalityczne odchlorowanie HDC (*hydrodechlorination*) dla redukcji związków aryl-Cl i alkil-Cl, (ii) hydrowyafinację rozumianą jako hydroodsiarczenie, hydroodazotowanie i hydrodearomatyzacja HDS/HDN/HDA (*hydrodesulfurization/hydrodenitrogenation/hydrodearomatization*) w celu obniżenia zawartości S/N/O/P i części metali, oraz (iii) adsorpcję na tlenkach/metakaolinach/zeolitach/hydrotalkitach (Zn-Al) celem adsorpcji i trwałego związania w swojej strukturze atomów, takich jak Fe, Na/K, Ca, As, Sb i Pb oraz krzemionki. Rozwiązania systemowe oferowane przez firmy: Axens (REWIND MIX), Topsoe (PureStep), Johnson Matthey (PuriCycle), Clariant (HDMax), KBR (Mura) rozwijane i częściowo testowane są już w skali przemysłowej o zdolności przerobowej oleju ≥ 60 Gg/r, co podkreśla znaczenie ekonomii skali przy procesach głębokiej rafinacji i reorganizacji struktury olejów z pirolizy tworzyw poużytkowych^{9, 13-18}.

Na gruncie krajowym potencjalna integracja płynnych frakcji z pirolizy odpadów tworzyw sztucznych z infrastrukturą petrochemiczną możliwa jest zasadniczo z wykorzystaniem zaplecza petrochemicznego grupy Orlen (lokalizacje: Płock, Gdańsk, Jedlicze) i dotyczyłaby głównie zasilania: (i) instalacji SC domieszką frakcji $< 170^\circ\text{C}$ (po pełnej obróbce wstępnej ze zmniejszeniem stężeń pierwiastków Cl/Si/Fe/Na/K/Ca/As/Pb do poziomów granicznych), (ii) instalacji HDS i krakingu katalitycznego CC (*catalytic cracking*) poprzez domieszkowanie frakcji $170-360^\circ\text{C}$ (po oczyszczeniu z halogenów, metali i heteroatomów), lub (iii) instalacji hydroodsiarczania gudronu, visbreakingu i opóźnionego koksowania VR-HDS/VB/DCU (*vacuum residue-hydrodesulfurization, visbreaking, delayed coking unit*) z wykorzystaniem frakcji $> 360^\circ\text{C}$ (po intensywnej hydrowyafinacji). Ostateczny wybór ścieżki byłby mocno zależny od dystrybucji zanieczyszczeń, ograniczeń materiałowych i specyficznych wymagań węzłów odbiorczych^{9, 13, 14}.



Mgr inż. Piotr NIEWIADOMSKI (ORCID: 0000-0003-4724-7580) w roku 2009 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Od 2010 r. jest zatrudniony w Sieci Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Chemii Przemysłowej im. Profesora Ignacego Mościckiego w Warszawie, obecnie na stanowisku starszego specjalisty w Pionie Wsparcia. Specjalność – technologia polimerów, recykling, ciśnieniowe procesy wodnorowe, synteza organiczna.

Część doświadczalna

Materiały

W ramach pracy badaniom poddano 21 próbek szerokiej frakcji olejów pirolitycznych pozyskanych w latach 2018–2023 z instalacji zlokalizowanych na terenie Polski, różniących się zarówno bazą przetwarzanych surowców (m.in. opakowania jednorazowego użytku, tworzywa PEX (usieciowany polietylen), frakcje wyselekcjonowane z odpadów komunalnych, destrukty kauczuków i opon, syntetyczne woski), jak i reżimem prowadzenia procesu (ciągły, półperiodyczny, periodyczny). Część parametrów próbek dotyczących aspektów paliwowych prezentowano wcześniej¹⁹) i potwierdzono reprezentatywność posiadanej wówczas bazy próbek w odniesieniu do krajowej struktury wytwórczej olejów z pirolizy tworzyw poużytkowych.

Metodyka badań

Ze względu na szeroki zakres temperatur wrzenia ($40-420^\circ\text{C}$) każdą próbkę poddano destylacji dwuetapowej. W 1. etapie prowadzono destylację atmosferyczną do 170°C na szczycie kolumny Vigreux, uzyskując frakcję benzynową ($< 170^\circ\text{C}$). W 2. etapie stosowano destylację próżniową, kontrolując temperaturę cieczy w kolbie (w zakresie $240-250^\circ\text{C}$, aby uniknąć potencjalnie możliwego samorzutnego rozkładu próbki) i zatrzymując proces przy $270^\circ\text{C}/40$ hPa, co odpowiada ekwiwalentowi wrzenia w temperaturze ok. 360°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Otrzymano 3 frakcje o zakresach temperatury wrzenia: $< 170^\circ\text{C}$, $170-360^\circ\text{C}$ oraz $> 360^\circ\text{C}$. Przyjęty podział odzwierciedlał docelowe ścieżki aplikacyjne: frakcja $< 170^\circ\text{C}$ jako potencjalny wsad do krakingu parowego, frakcja $170-360^\circ\text{C}$ jako analog cięższych destylatów atmosferycznych (kierunek HDS \rightarrow CC), a frakcja $> 360^\circ\text{C}$ jako odpowiednik pozostałości próżniowych (kierunek VR-HDS/VB/DCU).

Kryteria odniesienia do porównań (limity jakościowe)

Porównanie jakości uzyskanych frakcji prowadzono względem wymagań wsadu do instalacji krakingu parowego (USA), zebranych w tabeli 1. Zestaw referencyjny obejmował m.in.: $\text{Ca} \leq 0,5$ ppm, $\text{Cu} \leq 50$ ppm, $\text{Fe} \leq 1$ ppb, $\text{Hg} \leq 2$ ppb, $\text{Na} < 1$ ppm, $\text{Ni} \leq 100$ ppm, $\text{Pb} \leq 100$ ppb, $\text{V} \leq 50$ ppb, $\text{Si} \leq 1$ ppm, $\text{Cl} \leq 3$ ppm, $\text{N} \leq 100$ ppm (najmniejszy limit w procesach petrochemicznych) ≤ 2000 ppm (największy limit w procesach petrochemicznych), $\text{O} \leq 100$ ppm, $\text{P} < 2$ ppm, $\text{S} \leq 500$ ppm. Dla Na odnotowano w literaturze również zalecenie górnego limitu na poziomie 125 ppb jako surowszy próg operacyjny¹³⁻¹⁸.

Przygotowanie próbek do analiz (mineralizacja)

Mineralizację próbek frakcji prowadzono w naczynkach teflonowych, stosując ok. 300 mg próbki, 1 mL H_2O_2 oraz 5 mL HNO_3 , a także 50 μL wzorca itru (0,02 mg/mL) jako

Table 1. American requirements for feedstock quality in steam cracking USA^{14,16,18)}

Tabela 1. Wymagania dotyczące jakości strumienia wsadowego do instalacji SC w USA^{14,16,18)}

Pierwiastek	Zawartość
Metale	
Ca	≤ 0,5 ppm
Cu	≤ 50 ppm
Fe	≤ 1 ppb
Hg	≤ 2ppb
Na	< 1(*)ppm
Ni	≤ 100 ppm
Pb	≤ 100 ppb
V	≤ 50 ppb
Półmetale	
As	≤ 0,03 ppm
Si	≤ 1 ppm
Niemetale	
Cl	≤ 3 ppm
N (frakcja destylatu lekkiego atmosferycznego)	≤ 100 ppm
N (frakcja destylatu ciężkiego atmosferycznego)	≤ 2000 ppm
O	≤ 100ppm
P	< 2 ppm
S	≤ 500 ppm

* istnieją doniesienia literaturowe¹³⁾ rekomendujące limit na poziomie 125 ppb

Table 2. Conditions for mineralization of pyrolysis oil fractions

Tabela 2. Warunki mineralizacji próbek frakcji z pirolizy

Krok	Temperatura T, °C	Ciśnienie p, bar	Czas narostu temperatury, min	Czas podtrzymywania temperatury, min	Moc P, %
1	145	70	7	5	50
2	200	80	4	20	80
3	50	60	1	10	0
4	50	0	0	20	0

Table 3. Expected values for the lower limit of quantification and recommended methods for their determination^{13,20-27)}

Tabela 3. Wartość oczekiwanej minimalnej oznaczalności pierwiastków i rekomendowane metody oznaczeń^{13,20-27)}

Pierwiastek	Oczekiwana wartość LLQ, ng/g	Rekomendowana metoda oznaczania
Półmetale/metaloidy		
Arsen [As]	≤ 10	ICP-MS, GF-AAS
Antymon [Sb]	≤ 50	ICP-MS, ICP-AES, ICP-OES, GF-AAS
Krzem [Si]	≤ 1000	TXRF, GF-AAS, ICP-OES, ICP-AES
Niemetale		
Brom organiczny [Br]	≤ 500	WDXRF
Chlor organiczny [Cl]	≤ 500	ASTM D7359 (C-IL)
Fluor organiczny [F]	≤ 500	ASTM D7359 (C-IL)
Azot organiczny [N]	≤ 1000	ASTM D4629/IP379
Tlen [O]	≤ 50000	analizator CHNS-O, np. EMA 502
Fosfor [P]	≤ 500	ICP-OES lub PN-ISO 10540-1
Siarka [S]	≤ 1000	ASTM D5453 lub D7359 (C-IL)
Selen [Se]	≤ 10	ICP-MS, GF-AAS

LLQ – dolna granica oznaczalności analitu (*lower limit of quantification*); ICP-MS – spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (*inductively coupled plasma - mass spectrometry*); GF-AAS – atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w kuwecie grafitowej (*graphite furnace - atomic absorption spectrometry*); ICP-AES – atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem plazmowym (*inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*); ICP-OES – optyczna spektrometria indukcyjna ze wzbudzeniem plazmowym (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*); TXRF – metoda całkowitego odbicia promieniowania rentgenowskiego (*total reflection X-ray fluorescence*); WDXRF – fluorescencja rentgenowska z dyspersją długości fali (*wavelength-dispersive X-ray fluorescence*); C-IC – chromatografia jonowa po spalaniu pirohydrolytycznym (*combustion-ion chromatography*)

standardu wewnętrznego. Po wstępnym utlenieniu próbki w temperaturze pokojowej (1 h) i po 10 min kondycji z HNO₃/wzorcem wewnętrznym, naczynka zamykano i prowadzono mineralizację (temperatura/ciśnienie/czas, zgodnie z tabelą 2). Po schłodzeniu (ok. 20 min) roztwory przenoszono ilościowo do kolb 50 mL i uzupełniano wodą dejonizowaną. Procedura dobrana została tak, aby rozciągnięty w czasie proces oksydacji pozwolił wysoce reaktywne grupy utlenić w niskiej temperaturze i umożliwić uniknięcie gwałtownego wzrostu ciśnienia i strat lotnych analitów (np. Hg), zapewniając powtarzalność i kompatybilność z dalszym oznaczaniem metodami ICP-MS/ICP-OES/IC.

Techniki analityczne i zakresy oznaczeń

Do oznaczeń pierwiastków śladowych zastosowano zestaw metod instrumentalnych, dobranych pod kątem wymaganych granic oznaczalności LLQ (*lower limit of quantification*) oraz odporności na interferencje matrycowe. ICP-MS wykorzystano do oznaczenia pierwiastków wymagających najniższych poziomów detekcji (m.in. Al, Fe, Hg, Pb, As, Sb, Ni, V, W), ICP-OES/ICP-AES dla większych stężeń (m.in. Ca, Mg, Zn, Si), a GF-AAS/CV-AAS do selektywnych oznaczeń trudnych analitów (Pb, Hg, Sb). Oznaczenia Cl, F, S, N i P prowadzono metodami przedstawionymi w tabeli 3 (C-IC/IC/CHNS-O/ICP-OES), stosując metody standaryzowane: wg normy²⁰⁾ dla halogenów i siarki oraz normy²¹⁾ dla siarki, a także wytyczne i opracowania przeglądowe dotyczące specjacji krzemu i arsenu w produktach naftowych²⁰⁻²⁶⁾. Dobór techniki i docelowego LLQ był zgodny z rekomendacjami zawartymi w tabelach 3 i 4 (m.in.^{13, 22, 26)} dla pierwiastków nieorganicznych/niemetali oraz²⁸⁻³⁴⁾ dla metali.

W każdej serii pomiarowej stosowano próbę ślepa, a stabilność sygnału kontrolowano poprzez standard wewnętrzny (Y, itr). Dla metod spektrometrycznych prowadzono kalibrację wielopunktową w zakresie obejmującym poziomy stężenie oczekiwane w badanych próbkach oraz zakładane limity technologiczne. Oceny powtarzalności przeprowadzono z wykorzy-

Table 4. Expected values for the lower limit of quantification and recommended methods for their determination^{12, 28–33)}

Tabela 4. Wartość oczekiwanej minimalnej oznaczalności danego pierwiastka i rekomendowane techniki oznaczeń^{12, 28–33)}

Metale	Oczekiwana wartość LLQ, ng/g	Rekomendowana technika oznaczania		
		ICP-MS	ICP-OES	Inne
Srebro [Ag]	≤ 5	x		GF-AAS
Glin [Al]	≤ 1	x	x	
Bar [Ba]	≤ 20	x	x	ICP-AES
Wapń [Ca]	≤ 20		x	ICP-AES
Kadm [Cd]	≤ 3	x	x	
Kobalt [Co]	≤ 5	x	x	
Chrom [Cr]	≤ 5	x	x	
Miedź [Cu]	≤ 20	x	x	
Żelazo [Fe]	≤ 20		x	E/GF-AAS
Rtęć [Hg]	≤ 2			CV-AAS
Potas [K]	≤ 20	x	x	IL, GF-AAS
Lit [Li]	≤ 20	x	x	
Magnez [Mg]	≤ 20		x	ICP-AES
Mangan [Mn]	≤ 5	x	x	GF-AAS
Molibden [Mo]	≤ 1	x		E/GF-AAS
Sód [Na]	≤ 20	x	x	
Nikiel [Ni]	≤ 2	x	x	
Ołów [Pb]	≤ 2	x		GF-AAS
Cyna [Sn]	≤ 50	x	x	GF-AAS
Stront [Sr]	≤ 10	x	x	
Tytan [Ti]	≤ 10		x	ICP-MS/MS, SF-ICP-MS
Wanad [V]	≤ 20	x	x	GF-AAS
Wolfram [W]	≤ 5	x		
Cynk [Zn]	≤ 20	x	x	ICP-AES, GF-AAS

CV-AAS – atomowa spektrometria mas z techniką zimnych par (*cold vapour atomic absorption spectrometry*); E/GF-AAS – elektrotermiczna/grafitowa spektrometria absorpcyjna (*electrothermal/graphite furnace atomic absorption spectrometry*); ICP-MS/MS (*inductively coupled plasma tandem mass spectrometry*); SF-ICP-MS – spektrometria mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie z analizatorem sektorowym (*electrothermal atomic absorption spectrometry*)

staniem powtórzeń etapów przygotowania próbek oraz wprowadzania do aparatu, a w przypadku detekcji lotnych form (np. Hg) stosowano technikę (CV-AAS) celem minimalizacji błędów systematycznych.

Opracowanie statystyczne i sposób prezentacji danych

Zgodnie ze stosowaną w literaturze metodyką^{9, 11)} dane liczbowe zestawiono w formie wartości średnich, zakresów (*min–max*) oraz przedziałów po odcięciu 50% i 25% skrajnych wyników, co pozwalało na ograniczenie wpływu obserwacji nietypowych (np. próbek pochodzących z wyspecjalizowanych strumieni gumowych lub taśm przemysłowych) i uogólnienie charakterystycznych poziomów stężeń dla dominującej części próbek. Tak przygotowany opis statystyczny umożliwił następnie porównanie z limitami procesowymi właściwymi dla docelowych kierunków zagospodarowania frakcji (procesy lub ciągi

Table 5. Content of selected elements in boiling up to 170°C pyrolytic oil fractions from plastics and rubber waste

Tabela 5. Zawartość wybranych pierwiastków we wrzących do temp. 170°C frakcjach z pirolizy użytkowych tworzyw i kauczuków

Pierwiastek	Zawartość pierwiastka, ppm			
	średnia	minimalna i maksymalna	minimalna i maksymalna po odcięciu 50% skrajnych wyników	minimalna i maksymalna po odcięciu 25% skrajnych wyników
Metale				
Wapń [Ca]	10,53	2,0–34,0	7,45–9,99	3,95–10,35
Miedź [Cu]	0,36	0,17–0,63	0,310–0,37	0,25–0,45
Żelazo [Fe]	2,71	0,2–5,68	0,31–3,30	0,87–4,72
Rtęć [Hg]	0,006	< 0,002–0,015	0,008–0,010	0,004–0,010
Potas [K]	4,18	< 0,20–6,35	4,22–5,16	3,15–6,02
Sód [Na]	11,28	0,5–21,6	11,55–13,9	9,28–14,0
Nikiel [Ni]	0,366	< 0,005–0,740	0,360–0,388	0,318–0,423
Ołów [Pb]	0,262	< 0,002–0,910	0,115–0,258	0,098–0,300
Wanad [V]	0,141	< 0,05–0,220	0,130–0,180	0,120–0,220
Wolfram [W]	1,102	< 0,002–2,10	0,921–1,050	0,800–1,350
Półmetale				
Arsen [As]	0,203	0,037–0,360	0,163–0,241	0,133–0,280
Antymon [Sb]	0,088	< 0,05–0,170	0,80–0,114	0,063–0,123
Krzem [Si]	10,25	5–15	10,125–10,875	8,750–12,00
Niemetale				
Chlor [Cl]	883	4–2918	303–1010	251–1187
Fluor [F]	0,238	0,02–0,38	0,213–0,259	0,200–0,305
Azot [N]	1638	150–2480	1683–2152	1293–2247
Fosfor [P]	5002	1,21–40000	1,31–2,18	1,52–2,76
Siarka [S]	1643	90–4630	669–2211	100–2367

technologiczne z grupy SC, HDS → CC, VR-HDS/VB/DCU).

Wyniki badań

Mimo że pojawiają się prasowe wzmianki o zakończonych sukcesem próbach integracji obecnie działających instalacji ze strumieniami pochodzącymi z recyklingu, to i tak każdą z prób poprzedzono szerokim rozpoznaniem morfologii zanieczyszczeń, zmienności składu frakcji płynnej wytworzonej z recyklatów^{12, 19)}. Wyniki oznaczeń pierwiastków dla 3 frakcji destylacyjnych olejów pirolitycznych z tworzyw użytkowych (< 170°C, 170–360°C, > 360°C) zestawiono tabelarycznie w formie wartości średnich, zakresów minimalnych i maksymalnych oraz przedziałów po odcięciu 50% i 25% wyników skrajnych. Dane dotyczące oznaczonych zawartości poszczególnych pierwiastków we frakcji < 170°C podano w tabeli 5, dla

frakcji 170–360°C w tabeli 6, a dla frakcji > 360°C w tabeli 7. Porównania z wymaganiami jakościowymi wsadu do SC wykonano względem tabeli 1, która przedstawia limity procesowe (m.in. Cl, Si, Ca, Na, Fe, Hg, As, Pb, N i S) wraz z ich źródłami literaturowymi^{13–19, 35}).

Wyniki ilościowe i odniesienie do limitów

Frakcja < 170°C (destylat lekki atmosferyczny)

W badanej frakcji < 170°C średnia zawartość Ca wyniosła 10,53 ppm przy zakresie 2,0–34,0 ppm, co istotnie przekraczało limit 0,5 ppm dla SC (tabela 5, por. tabela 1). Zawartość Cu była mała (średnio 0,36 ppm), a zatem dużo poniżej progu 50 ppm; mimo to z uwagi na znany wpływ Cu na dehydrogenację i koksowanie rekomendowano jej monitorowanie (tabela 5, por. tabela 1). Średnie stężenie Fe osiągnęło 2,71 ppm, podczas gdy próg akceptowalności dla SC wynosił 1 ppb, co oznaczało przekroczenie o 3 rzędy dopuszczalnych wielkości (tabela 5, por. tabela 1). Wśród metali alkalicznych zawartości K i Na wyniosły odpowiednio 4,18 ppm i 11,28 ppm, podczas gdy limit dla Na określony jest na < 1 ppm (z dodatkową literaturową rekomendacją 125 ppb) (tabela 5, por. tabela 1). Dla Hg odnotowano średnio 6 ppb, a więc wartość wyższą od progu 2 ppb, co wskazywało na konieczność jej dalszej redukcji (tabela 5, por. tabela 1). W grupie półmetali średnie stężenie As wyniosło 0,203 ppm, przy limicie 0,03 ppm, a Sb 0,088 ppm. W tej samej frakcji istotnie podwyższona była zawartość Si (10,25 ppm) względem progu 0,5–1 ppm (tabela 5, por. tabela 1). Dla niemetalu i halogenów kluczowe były zawartości (średnio): Cl 883 ppm, N 1638 ppm, S 1643 ppm i P 5002 ppm (tabela 5). W każdym z tych przypadków obserwowano przekroczenie progów ilościowych dla składu wsadów do SC: Cl ≤ 3 ppm, N ≤ 100 ppm dla frakcji benzynowej, S ≤ 500 ppm, a P < 2 ppm (tabela 1). Warto zauważyć, że w przypadku P rozstęp wartości był bardzo szeroki (1,21–40 000 ppm), a po odcięciu 50% i 25% wyników skrajnych przedziały zawężyły się do odpowiednio 1,31–2,18 ppm i 1,52–2,76 ppm, co sugerowało obecność skrajnych próbek istotnie zaburzających średnią (tabela 5).

Frakcja 170–360 °C (destylat ciężki atmosferyczny)

Dla frakcji 170–360°C średnie stężenie Ca wyniosło 8,69 ppm (1,1–25,8 ppm), co nadal znacznie

przekraczało limit 0,5 ppm dla SC (tabela 6, por. tabela 1). Średnia zawartość Fe osiągnęła 4,35 ppm (0,200–17,3 ppm), a zatem wciąż o kilka rzędów wielkości przewyższała normę 1 ppb (tabela 6, por. tabela 1). Średnie zawartości Na 11,8 ppm i K 4,49 ppm uzasadniały konieczność ich usuwania do poziomów *sub*-ppm (tabela 6, por. tabela 1). W tej frakcji szczególnie wysoka była zawartość Si, średnio 22,67 ppm (11,0–42,0 ppm), i wielokrotnie przekraczała próg 0,5–1 ppm (tabela 6, por. tabela 1). Z kolei zawartość Cl utrzymywała się średnio na poziomie 1084 ppm, a N na poziomie 2594 ppm, co znacząco przewyższało limity Cl ≤ 3 ppm oraz N dopuszczalne dla frakcji cięższych ≤ 2000 ppm (tabela 6, por. tabela 1). Wartości S w tej frakcji osiągnęły średnio 4112 ppm, co wskazywało na konieczność intensywnego hydroodsiarczania przed dalszym przetwarzaniem (tabela 6, por. tabela 1). Zmienność P była nadal duża (średnio 4445 ppm, z maksimum sięgającym 40 000 ppm), co unaoczniało, że nawet po destylacyjnym rozdziale część próbek wymagała bardzo głębokiego oczyszczania (tabela 6).

Table 6. Content of impurities in boiling at 170–360°C pyrolytic oil fractions from thermoplastics waste

Tabela 6. Zawartość zanieczyszczeń we wrzających w zakresie temp. 170–360°C frakcjach z pirolizy termoplastów użytkowych

Pierwiastek	Zawartość pierwiastka, ppm			
	średnia	minimalna i maksymalna	minimalna i maksymalna po odcięciu 50% skrajnych wyników	minimalna i maksymalna po odcięciu 25% skrajnych wyników
Metale				
Glin [Al]	0,433	0,260–0,550	0,455–0,528	0,390–0,535
Wapń [Ca]	8,69	1,1–25,8	6,06–9,29	4,75–1,45
Miedź [Cu]	0,308	0,01–1,43	0,154–0,200	0,12–0,209
Żelazo [Fe]	4,35	0,200–17,3	1,39–3,02	1,29–4,64
Rtęć [Hg]	0,009	< 0,002–0,025	0,004–0,011	0,003–0,012
Potas [K]	4,49	0,09–17,3	1,01–5,23	0,28–6,26
Sód [Na]	11,8	0,5–43,4	7,55–10,36	7,13–14,58
Nikiel [Ni]	0,389	< 0,005–,76	0,311–0,426	0,220–0,538
Ołów [Pb]	0,109	< 0,002–0,33	0,080–0,100	0,073–0,115
Wanad [V]	0,119	< 0,005–0,2	0,100–0,129	0,093–0,163
Wolfram [W]	0,576	< 0,002–1,71	0,348–0,645	0,295–0,820
Półmetale				
Arsen [As]	0,301	0,037–0,55	0,261–0,345	0,228–0,390
Antymon [Sb]	0,131	< 0,005–0,270	0,111–0,158	0,090–0,165
Krzem [Si]	22,67	11,0–42,0	14,0–21,75	13,0–28,5
Niemetale				
Chlor [Cl]	1084	4–2363	238–1912	192–2199
Fluor [F]	0,137	< 0,02–0,18	0,141–0,150	0,125–0,163
Azot [N]	2594	500–4430	1883–2764	1588–3780
Fosfor [P]	4445	0,18–40000	0,91–1,47	0,57–1,58
Siarka [S]	4112	101–9500	2170–5573	425–6418

Frakcja > 360°C (pozostałość atmosferyczna)

Najwyższe poziomy zanieczyszczeń metalicznych obserwowano we frakcji > 360°C, gdzie zawartość Fe osiągała średnio 36,5 ppm (do 176 ppm), a Ca 11,91 ppm, co całkowicie dyskwalifikowało tę frakcję jako wsad do instalacji bez uprzedniego, intensywnego oczyszczania (tabela 7, por. tabela 4). Zawartości pierwiastków metalicznych Na i K wynosiły odpowiednio 13,3 ppm oraz 2,78 ppm, zatem nadal pozostawały powyżej poziomów bezpiecznych dla instalacji pracujących w wysokiej temperaturze (tabela 7, por. tabela 4). Wśród półmetali w tej frakcji odnotowano średnią zawartość As 0,260 ppm oraz Sb 0,197 ppm, co wskazywało na potencjalny, trwały wpływ trucizn katalitycznych w przypadku procesów wodorowych (tabela 7, por. tabela 1 dla limitu As). Wartości Cl, N, P i S pozostawały wysokie: średnio Cl 706 ppm, N 2260 ppm, P 5010 ppm i S 4148 ppm, co podkreślało konieczność wieloetapowej obróbki wstępnej (HDC/HDS/HDN/adsorpcja) jeszcze przed ewentualnym kierowaniem frakcji do VR-HDS, VB czy DCU (tabela 7, por. tabela 4).

Zestawienie przekroczeń względem wymagań procesowych SC i ich charakter

W każdej z 3 frakcji zidentyfikowano systemowe przekroczenia kluczowych limitów procesowych SC, obejmują-

ce przede wszystkim takie pierwiastki, jak Cl, Si, Ca, Na/K, Fe, N, S oraz, incydentalnie, lecz krytycznie, P (tabele 5–7, por. tabela 1). We frakcji < 170°C przekroczenia dotyczyły niemal wszystkich kluczowych pierwiastków (Cl, N, S, P, Ca, Na/K, Fe, As, Si), przy czym w przypadku stężenia P obserwowano bardzo duże zróżnicowanie próbek, co potwierdziły wąskie przedziały po odcięciu wartości skrajnych (tabela 6, por. tabela 1). We frakcji 170–360°C dominowały przekroczenia ilościowego udziału takich pierwiastków, jak Cl, Si, Fe, Ca, S, N oraz Na, a we frakcji > 360°C dodatkowo obserwowano bardzo duże stężenia pierwiastków metalicznych Fe i Ca z utrzymującymi się zwiększonymi stężeniami Cl, N, P i S (tabele 6 i 7, por. tabela 1).

Zestawione wyniki wskazują, że żadna z frakcji nie spełniała wymagań dla strumienia bezpośredniego zasilającego SC i każda z nich wymagała zintegrowanego, wieloetapowego oczyszczania. W szczególności dla frakcji < 170°C konieczne było przede wszystkim odchlorowanie do poziomów ≤ 3 ppm oraz zmniejszenie zawartości Si do ≤ 1 ppm, a także obniżenie stężenia Fe na poziomie ppb, co implikowało potrzebę kombinacji instalacji HDC/HDN wraz z uprzednim zmniejszeniem stężenia metali np. techniką adsorpcyjną (opcjonalnie złożę osłonowe) (tabela 1). Dla frakcji 170–360°C i > 360°C, oprócz odchlorowania, nie-

zbędne były by również etapy intensywnego odazotowania i odsiarczania HDS/HDN wraz z poprzedzającymi je instalacjami oczyszczania technikami sorpcyjnymi lub też z wykorzystaniem układów filtracyjnych (proces koagulacji), mycia roztworami kwaśnymi i separacji, złożów sorpcyjnych i złożów osłonowych (Na/K/Ca/Fe/As/Sb/Pb), a także systemowe rozwiązania do wydajnej redukcji stężenia atomów P w próbkach o skrajnie wysokich ich wartościach (tabele 6 i 7, por. tabela 1).

Dyskusja

Luka jakościowa względem wymagań procesowych i jej systemowy charakter

Zestawienie wyników dla 3 frakcji (< 170°C, 170–360°C i > 360°C) z wymaganiami wsadu do SC ujawniło systemowe przekroczenia kluczowych wskaźników jakości, przede wszystkim Cl, Si, Ca, Na/K, Fe, N, S oraz P, i to często o 2–3 rzędy wielkości względem wartości progowych z tabeli 1 (np. Cl ≤ 3 ppm, Si $\leq 0,5$ –1 ppm, Fe ≤ 1 ppb, Na < 1 ppm, N ≤ 100 –2000 ppm, S ≤ 500 ppm, P < 2 ppm). Jednocześnie

Table 7. Content of impurities in boiling above 360°C pyrolytic oil fractions from plastics waste

Tabela 7. Zawartość zanieczyszczeń we wrzających powyżej temp. 360°C frakcjach z pirolizy tworzyw użytkowych

Pierwiastek	Zawartość pierwiastka, ppm			
	średnia	minimalna i maksymalna	minimalna i maksymalna po odcięciu 50% skrajnych wyników	minimalna i maksymalna po odcięciu 25% skrajnych wyników
Metale				
Wapń [Ca]	11,91	0,3–25,5	8,48–14,3	5,2–17,86
Miedź [Cu]	0,378	< 0,003–1,45	0,168–0,278	0,120–0,400
Żelazo [Fe]	36,5	0,13–176	6,61–7,89	4,46–,25
Rtęć [Hg]	0,005	< 0,002–0,009	0,005–0,005	0,004–0,006
Potas [K]	2,780	0,18–8,64	1,42–2,12	1,24–3,49
Sód [Na]	13,3	0,5–31	4,33–15,8	2,25–25,35
Nikiel [Ni]	0,819	0,22–2,84	0,49–0,86	0,43–0,95
Ołów [Pb]	0,211	< 0,01–0,56	0,164–0,220	0,115–0,280
Wanad [V]	0,035	< 0,005–0,07	0,024–0,040	0,018–0,050
Wolfram [W]	0,427	< 0,002–0,84	0,280–0,603	0,195–0,655
Półmetale				
Arsen [As]	0,260	0,037–0,62	0,180–0,205	0,170–0,300
Antymon [Sb]	0,197	< 0,005–0,51	0,113–0,138	0,090–0,263
Niemetale				
Chlor [Cl]	706	< 0,5–1547	88,0–963,8	75–1297,5
Fluor [F]	0,232	0,02–0,56	0,160 – 0,250	0,155–0,255
Azot [N]	2260	500–3690	1693–2468	1490–3350
Fosfor [P]	5010	0,11–40000	3,57–17,42	1,90–35,9
Siarka [S]	4148	23–130	1492–6767	180–7330

statystyczne „ucięcia” wartości skrajnych (25% i 50%) nie zmieniły obrazu ogólnego, większość próbek pozostawała poza specyfikacją, co wskazuje, że mamy do czynienia z problemem strukturalnym, a nie incydentalnym^{14-19, 35-38}.

Mechanizmy oddziaływań zanieczyszczeń na aparaturę i katalizatory

Wysoka zawartość Cl (dominują formy aryl-Cl) przekłada się na korozję pieców krakingowych i obecność HCl w gazach krakingowych, co zwiększa obciążenie sekcji mycia oraz ryzyko uszkodzeń niskotemperaturowych wymienników. W literaturze branżowej podkreśla się restrykcyjność progu Cl ok. 3 ppm dla SC i wrażliwość systemów na incydenty z podwyższonym Cl (por. przypadek „kryzysu chlorkowego”)^{13, 14}. Krzem w zakresie 10–40 ppm sprzyja tworzeniu osadów krzemionkowych i zatykaniu elementów instalacji; jest to jeden z najtrudniejszych do redukcji pierwiastków i wymaga adsorpcji lub głębokiego procesu hydrotreatment¹³. Na i K tworzą z Cr w stalach piecowych sole niskotopliwe (np. NaCrO_2 o T_m ok. 762°C), co prowadzi do utraty ochronnej warstwy powierzchni i przyspiesza koksowanie¹². Nawet śladowe ilości Fe (poziom ppb) katalizują dehydrogenację i radykalnie skracają kampanie piecowe. W praktyce eksploatacyjnej obserwowano redukcję czasu pracy o ok. 50% po ekspozycji na Fe¹⁴. As, Sb i Pb wiążą się trwale z centrami aktywnymi układów katalitycznych (HDS/HDN i katalizatory metaloorganiczne), powodując nieodwracalne zatrucia, a obecność P (w próbkach ekstremalnych do dziesiątek tys. ppm) stanowi szczególne zagrożenie dla układów Ni-Mo-W^{9, 14}.

Dobór sekwencji wstępnego oczyszczania (pretreatment)

Zidentyfikowane mechanizmy przesądają o konieczności wieloetapowego ciągu kondycjonowania: (i) katalityczne odchlorowanie (HDC), aby usunąć aryl-Cl i alkil-Cl do poziomów ≤ 3 ppm; (ii) hydrotreatment (HDS/HDN/HDA) celem redukcji S/N/O/P oraz części metali; (iii) adsorpcja (np. Al_2O_3 , gliny, zeolity, hydrotalkity Zn-Al) do usuwania Fe, Na/K, Ca, As, Sb, Pb i związków krzemionkowych; oraz (iv) separacje fizyczne (destylacje/filtracje), aby ograniczyć udział frakcji ciężkich. Taki łańcuch operacji jednostkowych jest spójny z mapą zagrożeń zidentyfikowanych w wynikach i odpowiada praktyce przemysłowej opisanej w materiałach branżowych^{9, 13}.

Frakcja $< 170^\circ\text{C}$ może, po pełnej wstępnej obróbce (HDC \rightarrow HDS/HDN \rightarrow adsorpcja), zostać skierowana do SC, o ile uda się osiągnąć poziomy Cl/Si/Fe/Na/K/Ca/As/Pb zgodne z tabelą 1 (w tym $\text{Fe} \leq 1$ ppb)^{14-19, 35}. Frakcja $170\text{--}360^\circ\text{C}$ jest naturalnym kandydatem do HDS \rightarrow CC, przy jednoczesnym obniżaniu Cl/Si/Fe/Ca/S/N/Na; dalsze kształtowanie strumienia może obejmować aromatyzację i/lub transalkilację^{9, 13}. Frakcja $> 360^\circ\text{C}$, ze względu na najwyższe poziomy Fe, Ca, Si, S, P, wymaga VR-HDS (lub

sekwencji VIS/DCU z następczą hydrotreatmentem), zanim w ogóle może zostać rozważona jej integracja z łańcuchami katalitycznymi^{9, 14}.

Ponieważ zanieczyszczenia w istotnym stopniu pochodzą z dodatków do tworzyw (napelniacze, retardanty, stabilizatory), jakość surowca wejściowego do pirolizy jest krytyczna. Selekcja frakcji poliolefinowych oraz ograniczenie udziału strumieni gumowych, silikonowych i wyrobów z bogatym pakietem dodatków może istotnie obniżyć ładunek Cl/Si/Ca/Na/K/S/P już na wejściu. Wymaga to jednak równoległej budowy systemu zdefiniowania wartości LLQ adekwatnych do podanych w tabeli 1 (ppb dla Fe/Hg, niskie ppm dla Si/Cl/Na), standaryzacji ICP-MS/ICP-OES/IC/CHNS-O oraz rygorystycznego zarządzania próbkami (w tym ochrony analitów lotnych, takich jak Hg)^{4, 13-26, 35}. W kilku obszarach literatura wskazuje na możliwość niedoszacowań analitycznych (np. doniesienia o wartościach „ < 100 ppm” dla niektórych oznaczeń w lekkich frakcjach sugerują niewystarczającą czułość metod), co potwierdza konieczność stosowania ICP-MS dla pierwiastków o progach ppb (głównie Fe, Hg, As) oraz ujednoczenia protokołów przygotowania próbek (mineralizacja, stabilizacja, wzorce wewnętrzne)³⁴.

Wysokie poziomy Cl i F niosą ryzyko korozji chemicznej oraz generują strumienie uboczne (HCl/HF), które wymagają odpowiednich węzłów neutralizacji i gospodarki odpadami, S i N zwiększają obciążenie sekcji hydrotreatmentu (emisje H_2S , NH_3), a metale mogą powodować *fouling* i degradację materiałów konstrukcyjnych (NiCrFe). Ujęcie to wymusza planowanie zabezpieczeń środowiskowych oraz balansów wodór-sorbenty-odpady, o których wzmiankuje się przy omawianiu technologii wstępnej obróbki^{9, 13-18, 35}.

W świetle wyników i wymagań przedstawionych w tabeli 1 żaden z badanych strumieni nie jest gotowy do bezpośredniego zasilenia instalacji petrochemicznej; integracja jest warunkowana skutecznością i kompletnością wstępnej obróbki (HDC \rightarrow HDS/HDN \rightarrow adsorpcja \rightarrow separacje), a także zarządzaniem surowcem (preferowanie frakcji o większej zawartości tworzywa bazowego i mniejszej zawartości halogenów). Ścieżki wstępnej obróbki pirolizatów z tworzyw sztucznych należy dopasowywać do rodzaju użytej frakcji i do aplikowanych procesów petrochemicznych: SC dla frakcji $< 170^\circ\text{C}$, HDS, CC dla frakcji $170\text{--}360^\circ\text{C}$, VR-HDS/VB/DCU dla frakcji $> 360^\circ\text{C}$, przy równoczesnym spełnieniu progów jakościowych i zapewnieniu kontroli analitycznej na poziomie ppm–ppb (mg/kg– $\mu\text{g}/\text{kg}$)^{9, 13-19, 35}.

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzona analiza składu wykazała, że żadna z badanych frakcji nie spełniała wymagań jakościowych dla bezpośredniej aplikacji petrochemicznej, w szczególności jako wsad do SC. Udział zanieczyszczeń ma charakter strukturalny, po wyłączeniu z analizy skrajnych

wyników większość próbek pozostaje poza specyfikacją. Przekroczenia limitów stosowanych w petrochemii były znaczne w przypadku Cl, Si, Ca, Na/K, Fe, N, S i P (niekiedy o 2–3 rzędy wielkości). Przesądza to o konieczności wieloetapowej standaryzacji olejów z pirolizy tworzyw użytkowych z uwzględnieniem m.in. katalitycznego odchlorowania (HDC), hydorafinacji (procesy z grupy: HDS/HDN/HDA/VR-HDS zapewniają skoordynowane obniżenie zawartości S, N, O, P oraz części metali przed skierowaniem na SC, CC), adsorpcji metali i metaloidów (eliminacja Fe, Na/K, Ca, As, Sb, Pb oraz związków Si). Procesy te w połączeniu z separacją fizyczną (destylacja/rektyfikacja, filtracja/odwirowanie) umożliwią ograniczenie udziału frakcji ciężkich i wstępne rozdzielanie zanieczyszczeń do strumieni, które można oczyszczać selektywnie.

Sekwencje wstępnej obróbki powinny być dopasowywane do aktualnego składu^{36,37}, zawartości zanieczyszczeń pierwiastkami, w tym takimi jak S/N/Cl, ze świadomością zabezpieczenia wolumenów H₂ i sorbentów, zagospodarowania odpadów (H₂S/NH₃ z procesów: HDS/HDN; soli i ługów z mycia; popiołów i zużytych złóż osłonowych) oraz spełnieniem innych wymogów związanych z bieżącym utrzymaniem ruchu (np. ładunek jonowy kierowany na oczyszczalnię ścieków).

Ze względu na bardzo niskie limity procesowe w petrochemii (SC), wartości LLQ muszą być ustawione co najmniej o rząd niżej od progów technologicznych, z konsekwentnym użyciem ICP-MS dla pierwiastków „ppb-krytycznych” oraz C-IC/IC/CHNS-O/ICP-OES dla halogenów i heteroatomów. Szeroka rozpiętość stężeń niektórych pierwiastków (zwłaszcza P pochodzącego np. od uniepalniaczy) niesie ryzyko znacznych odchyśleń od wartości średniej. Spójność wyników wymaga wdrożenia pełnych procedur systemu kontroli analitycznej składu frakcji zarówno pod kątem kwalifikacji wsadu już na etapie procesów poprzedzających, jak i monitoringu efektywności poszczególnych etapów wstępnej obróbki^{36,37}.

Pełna ocena wykonalności integracji w ramach GOZ płynnych termolizatów z tworzyw z ekosystemem petrochemii: (i) wiąże się z koniecznością zaawansowanej selekcji surowców procesów poprzedzających, (ii) wymaga eksperymentalnej weryfikacji wariantów wstępnej obróbki petrochemicznej (układ HDC/HDS/adsorpcja) z udziałem frakcji rzeczywistych, (iii) wymaga zebrania materiałowo-energetycznych danych bilansowych każdego z etapów oczyszczania, w tym kosztów zużycia H₂ i zagospodarowania strumieni ubocznych, oraz (iv) zmapowania realnej zdolności krajowych instalacji do integracji oczyszczonych frakcji (SC, HDS, CC, VR-HDS, VB, DCU) w ramach działalności podstawowej.

Z punktu widzenia wymagań operacyjnych i trwałości urządzeń petrochemicznych ówczesny stan jakości krajowych olejów pirolitycznych nie pozwalał na ich bezpośrednio zastosowanie. Oleje z pirolizy tworzyw użytkowych dostępne w Polsce w latach 2018–2023 wymagały

głębokiej, wieloetapowej rafinacji i odchlorowania, zanim mogłyby zostać włączone do krajowych procesów petrochemicznych. Współcześnie obserwuje się znaczny wzrost jakości oferowanych frakcji olejów z pirolizy uzyskany m.in. dzięki wprowadzeniu przez recykerów dodatkowych etapów preselekcji wsadów do instalacji pirolizy. Efekt ten jest konsekwencją wymogów, jakie współcześnie narzucają odbiorcy końcowi, czyli europejskie rafinerie i petrochemie. Jednocześnie uczestnicy tego segmentu rynku mają świadomość, że dalsze podniesienie jakości frakcji z pirolizy tworzyw użytkowych i wolumenu podażowego może być realizowane jedynie poprzez przeznaczone do tego instalacje operujące na strumieniach produktów opuszczających instalacje pirolizy. Związane jest to z wyczerpaniem się możliwości pozyskania z rynku dodatkowych wolumenów użytkowych tworzyw (w tym wysegregowanych ze strumieni odpadów komunalnych) o jeszcze wyższej jakości.

Wyniki przeprowadzonej analizy wskazują realny, technologicznie osiągalny potencjał integracji, o ile zostaną wdrożone właściwie dobrane sekwencje HDC → HDS/HDN → adsorpcja → separacje, wsparte rygorystyczną kontrolą analityczną i selekcją surowcową. Przy takim podejściu oleje pirolityczne mogą stać się pełnoprawnym elementem krajowego łańcucha petrochemicznego, wspierając cele gospodarki o obiegu zamkniętym. Bez wdrożenia zaawansowanych technologii oczyszczania i kontroli jakości strumieni ich przemysłowe zastosowanie pozostaje niemożliwe.

W Łukasiewicz-ICHP opracowywane są rozwiązania wspierające przemysł w obszarach gospodarki cyrkularnej, np. technologie bezcisnieniowego odchlorowania frakcji z pirolizy tworzyw użytkowych³⁹) oraz recyklingu kaprolaktamu ze strumienia tworzyw zmieszanych zawierających poliamidy⁴⁰), przeznaczone dla klientów obracających wolumenami recyklatów.

Otrzymano: 24-03-2026

Zrecenzowano: 26-03-2026

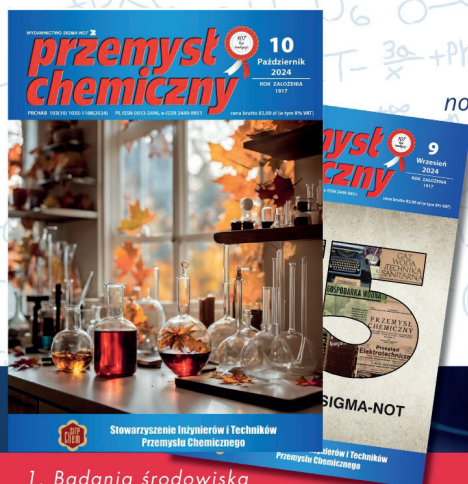
Zaakceptowano: 04-05-2026

Opublikowano: 25-05-2026

LITERATURA

- [1] C. Doriat, *Plastics Insights* 2025, nr 8; <https://en.kunststoffe.de>.
- [2] Fundacja Plastics Europe, Polska branża tworzyw sztucznych 2024, raport, 2024, <https://plasticseurope.org>.
- [3] Anonim, *Ochrona środowiska w 2023 r.*, GUS, Warszawa 2023.
- [4] Anonim, *Ochrona środowiska w 2024 r.*, GUS, Warszawa 2024.
- [5] K. Szczepański, B. Waszczytko-Miłkowska, J. Kamińska-Borak, *Morfologia odpadów komunalnych wytwarzanych w Polsce*, Instytut Ochrony Środowiska – PIB, Warszawa 2023.
- [6] Anonim, *Raporty roczne o rynku ropy i paliw*, POPiHN, 2014–2024.
- [7] Grupa Azoty Polyolefins SA, Materiały informacyjne dot. zapotrzebowania na propan, 2020–2023.
- [8] I. Wasilewski, *Kryzys zanieczyszczonej ropy pokazał, że rozbudowa terminalu naftowego jest słuszną*, BiznesAlert.pl, 9 lipca 2019 r.
- [9] M. Kusenberg, A. Eschenbacher, M.R. Djokic, A. Zayoud, K. Ragaert, S. De Meester, K.M. Van Geem, *Waste Manag.* 2022, **138**, 83, doi.org/10.1016/j.wasman.2021.11.009.
- [10] B. Erkmen, A. Ozdogan, A. Ezdesir, G. Celik, *Polymers* 2023, **15**, 859 doi.org/10.3390/polym15040859.
- [11] M. Kusenberg, A. Zayoud, M. Roosen i in., *Fuel Proc. Technol.* 2022, **227**, 107090, doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107090.

- [12] S. Montezin, J.-M. Lopez Cuesta, A. Crespy, P. Georgette, *Fire Mater.* 1997, **21**, 245, doi.org/10.1002/(SICI)1099-1018(199711/12)21:6<245::AID-FAM616>3.0.CO;2-F.
- [13] K.M. Sundaram, B. Stancato, Mat. 30th Ethylene Producers Conf., AIChE Spring Meeting and Global Congress on Process Safety, Orleans, Apr 23, 2018, <https://proceedings.aiche.org/conferences/aiche-spring-meeting-and-global-congress-on-process-safety/2018/proceeding/paper/32d-how-much-too-much-feed-contaminants-and-their-consequences>.
- [14] A.J. Baumgartner, M. Blaschke, S.T. Coleman, R. Kohler, T.E. Paxson, Mat. 16th Topical Conf. on Ethylene Producers, AIChE Spring National Meeting, New Orleans, Apr 25–29, 2004, t. 1, 109.
- [15] M.F. Ali, S. Abbas, *Fuel Proc. Technol.* 2006, **87**, 573, doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.03.001.
- [16] *Pat. US 3898155A* (1973).
- [17] A.H. Zacher, M.V. Olarte, D.M. Santosa, D.C. Elliott, S.B. Jones, *Green Chem.* 2014, **16**, 491 doi.org/10.1039/C3GC41382A.
- [18] F. Murena, F. Gioia, *J. Hazard. Mater.* 1998, **60**, 271, doi.org/10.1016/S0304-3894(98)00151-4.
- [19] A. Migdał, XI Konferencja Paliwa z Odpadów, Wisła, 6–9 czerwca 2021 r.
- [20] ASTM D7359, *Standard test method for total fluorine, chlorine and sulfur in aromatic hydrocarbons and their mixtures by oxidative pyrohydrolytic combustion followed by ion chromatography detection (combustion ion chromatography – CIC)*.
- [21] ASTM D262221, *Standard test method for sulfur in petroleum products by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry*.
- [22] M. Kozak, *NaftaGaz* 2013, **69**, nr 10, 779.
- [23] L. McHenry, H. Dunn, *Detailed how to measure chlorides in crude oil by ASTM D4929C and water extraction*, www.digitalrefining.com/article/1000133.
- [24] B.K. Puri, K.J. Irgolic, *Environ. Geochem. Health* 1989, **11**, 95.
- [25] M. Schreiber, I. Cozzarelli, *J. Hazard. Mater.* 2020, **411**, 125013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.125013.
- [26] C. Pisac, *Combustion characteristics of biodiesel*, Praca doktorska, University Hertfordshire, 2014.
- [27] F. Adam, F. Bertoncini, C. Dartiguelongue, K. Marchand, D. Thiébaud, M.-C. Hennion, *J. Chromatogr. A* 2007, **1148**, nr 1, 55, doi: 10.1016/j.chroma.2007.01.142.
- [28] M.R. Yakubov, D.V. Milordov, S.G. Yakubova, D.N. Borisov, V.T. Ivanov, K.O. Sinyashin, *Petroleum Chem.* 2018, **56**, 16; doi: 10.1134/S0965544116010072.
- [29] K. Yamanaka, S. Wilbur, *Multi-element analysis of crude oil samples by ICP-MS*, <https://www.agilent.com>, 2013.
- [30] Praca zbiorowa, *Mercury management in petroleum refining*, IPIECA, London 2014, www.ipieca.org.
- [31] A. Vishnyakov, *Metals* 2023, **13**, nr 6, 1031, doi.org/10.3390/met13061031.
- [32] G.P. Canevari, R. Fiocco, *Intern. Oil Spill Conf. Proc.* 1997, nr 1, 309.
- [33] Q.Y. Mohammed, S.R. Taher, *J. Chem. Pharm. Sci.* 2018, **11**, nr 1, 118, doi: 10.30558/jchps.20181101022.
- [34] A. Mere i in., *ACS Omega* 2022, **7**, nr 43, 38150, doi: 10.1021/acsomega.2c03708.
- [35] R. Baird, R. Ocone, A. Sanna, *Molecules* 2025, **30**, nr 16, 3351, <https://doi.org/10.3390/molecules30163351>.
- [36] A. Gala, M. Guerrero, B. Guirao, M.E. Domine, J.M. Serra, *Energy Fuels* 2020, **34**, 5969, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c00403.
- [37] M. Auersvald, G. Barzallo, H. Gieng i in., *Trends Anal. Chem.* 2025, **193**, 118463, doi.org/10.1016/j.trac.2025.118463.
- [38] M. Kusenberg, G.C. Fausson, H.D. Thi i in., *Sci. Total Environ.* 2022, **838**, Part 2, 156092, doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156092.
- [39] *Pat. pol. P-446254* (2023).
- [40] *Pat. pol. 240272* (2021).



Przemysł Chemiczny jest najstarszym polskim, branżowym czasopismem, wydawanym od 1917 r. Miesięcznik od 1964 r. jest notowany na tzw. liście filadelfijskiej najlepszych naukowych pism świata.

Miesięcznik adresowany jest do **menedżerów krajowego przemysłu chemicznego, inżynierów i technologów w przemyśle, projektantów w biurach projektowych oraz pracowników naukowych w instytutach naukowo-badawczych i na wyższych uczelniach oraz studentów chemii.** Wszystkie publikowane prace poddawane są recenzji.

dyscypliny powiązane

1. Badania środowiska
2. Bezpieczeństwo chemiczne i ochrona zdrowia
3. Bioinżynieria
4. Biomateriały
5. Biotechnologia
6. Biotechnologia i mikrobiologia stosowana
7. Chemia (ogólnie)
8. Chemia materiałowa
9. Chemia środowiskowa
10. Ekologia
11. Energetyka i inżynieria jądrowa
12. Ekonomia
13. Ekonomia i organizacja przedsiębiorstw
14. Farmakologia, toksykologia i farmaceutyka (różne)
15. Geochemia i petrologia
16. Gospodarka odpadami i utylizacja
17. Inżynieria bezpieczeństwa
18. Inżynieria chemiczna i procesowa
19. Inżynieria energetyczna
20. Inżynieria biomedyczna
21. Inżynieria chemiczna (ogólnie)
22. Inżynieria chemiczna (różne)
23. Inżynieria przemysłowa
24. Inżynieria środowiskowa
25. Inżynieria materiałowa

26. Inżynieria mechaniczna
27. Marketing
28. Mikrotechnologia i biotechnologia stosowana
29. Modelowanie ekologiczne
30. Multidyscypliny
31. Nauki leśne
32. Ochrona różnorodności biologicznej
33. Ochrona środowiska
34. Organizacja i zarządzanie
35. Polimery i tworzywa sztuczne
36. Powierzchnie, powłoki i warstwy
37. Rachunkowość
38. Rolnictwo i ogrodnictwo
39. Stosunki przemysłowe
40. Strategia i zarządzanie
41. Systemy informacyjne zarządzania
42. Sztuczna inteligencja
43. Technologia paliw
44. Technologia żywności i żywienia
45. Weterynaria
46. Zachowania organizacyjne i zarządzanie zasobami ludzkimi
47. Zanieczyszczenie środowiska
48. Zarządzanie technologią i innowacjami
49. Zastosowania informatyki
50. Zootechnika i rybactwo



www.przemyslchemiczny.com