

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **203589**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **363780**

(51) Int.Cl.

B09B 3/00 (2006.01)

C08J 11/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **27.11.2003**

(54)

Sposób termodestrukcji odpadowych poliolefin

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

30.05.2005 BUP 11/05

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.10.2009 WUP 10/09

(73) Uprawniony z patentu:

Politechnika Śląska, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

Andrzej Mianowski, Gliwice, PL
Krzysztof Rogoń, Dąbrowa Górnicza, PL
Marek Winter, Dąbrowa Górnicza, PL
Wojciech Kaczmarzyk, Będzin, PL
Tomasz Siudyga, Bytom, PL

(74) Pełnomocnik:

Ziółkowska Urszula, Rzecznik Patentowy,
Politechnika Śląska

PL 203589 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób termodestrukcji odpadowych poliolefin, będący jedną z form przetwarzania na drodze chemicznego recyklingu odpadów z wybranych tworzyw sztucznych.

Stosowane obecnie metody degradacji odpadowych tworzyw sztucznych związane są z procesami spalania, regeneracji z wykorzystaniem termoplastycznych właściwości odpadów tworzywowych oraz z termicznym rozkładem. Metoda termicznego, kontrolowanego rozkładu tworzyw sztucznych do związków o mniejszej i określonej masie cząsteczkowej, obejmująca recykling chemiczny, jest obok spalania najbardziej rozpowszechnionym sposobem degradacji odpadów.

Znany jest przykładowo z polskiego opisu patentowego nr PL-178 639 sposób przetwarzania starych i odpadowych tworzyw sztucznych, polegający na depolimeryzacji materiałów wsadowych do fazy przepompowalnej i lotnej. W procesie tym, po przeprowadzonej depolimeryzacji, fazę lotną rozdziela się na fazę gazową i kondensat, który poddaje się standardowej rafinacji, natomiast fazę pompowalną, po oddzieleniu fazy lotnej poddaje się uwodornieniu, zgazowaniu niskotemperaturowemu lub kombinacji tych procesów. Opisany sposób depolimeryzacji jest procesem katalitycznym, przebiegającym w warunkach burzliwego przepływu, w obecności gazu obojętnego, z dodatkiem rozpuszczalników odpadowych, zużytych olejów lub frakcji z rafinacji ropy naftowej.

Wariantowy sposób przetwarzania odpadowych tworzyw sztucznych, polegający na krakingu termicznym lub katalitycznym w obecności katalizatora z grupy glinokrzemianów, znany jest z polskiego opisu patentowego nr PL191 650 (P-336 773). Otrzymane w procesie krakingu produkty gazowe i ciekłe, bezpośrednio po pirolizie, kieruje się do wyparki, gdzie następuje zmieszanie ich z wodorem, a następnie kieruje się mieszaniną parowo-gazową bezpośrednio do reaktora. W reaktorze tym następuje uwodornienie związków olefinowych zawartych w mieszaninie wodorowo - węglowodorowej, do czego stosuje się typowe katalizatory uwodornienia: pallad lub platyna na nośnikach stałych wolframowo - niklowe i molibdenowo - niklowe na nośnikach stałych.

Znany jest również z polskiego opisu patentowego P-339 821 sposób wytwarzania węglowodórów alifatycznych z mieszaniny odpadowych tworzyw sztucznych, polegający na termicznym rozkładzie materiału wsadowego. Mieszaninę odpadowych termoplastycznych tworzyw sztucznych, po wydzieleniu frakcji nietonącej w wodzie i po ewentualnym wstępnym oczyszczeniu, ogrzewa się do temperatury 320 - 450°C pod ciśnieniem 0,008 - 3,5 MPa, a następnie prowadzi się destylację, a uzyskany produkt rozdziela się i oczyszcza.

Sposób ciągłego przetwarzania odpadów z tworzyw sztucznych, zwłaszcza poliolefinowych, znany z polskiego opisu patentowego P-352 341, polega na tym, że proces termokatalitycznej destrukcji prowadzi się w sposób ciągły, a uplastyczniony wsad formuje się w wymienniku w postaci jednorodnego słupa rdzeniowego, opadającego grawitacyjnie, który od dołu upłynnia się i dozuje do reaktora (stabilizatora).

Inny wariant termokatalitycznego procesu destrukcji odpadowych tworzyw sztucznych znany jest z polskiego opisu patentowego nr. PL-191 341 (P-337 413), polega na tym, że proces termodegradacji odpadów poliolefinowych prowadzi się w temperaturze 250 - 450°C w obecności katalizatora z grupy glinokrzemianów, z rozdzieleniem otrzymanych produktów na drodze frakcjonowanej kondensacji i zawróceniem do procesu gazowych produktów ubocznych stanowiących źródło ciepła. Wprowadzony do reaktora wsad w postaci stałej lub ciekłej, miesza się z olejem technologicznym w stosunku wagowym od 100 do - 1 : 1, zaś katalizator podaje się do reaktora w postaci zawiesiny w oleju technologicznym w ilości od 0,1 do 5% masowych w stosunku do ilości tworzywa. Z kolei wsad w formie zawiesiny zmieszanych lub zgranulowanych odpadów stanowi od 1 do 20% masowych w stosunku do oleju technologicznego.

Sposób termodestrukcji odpadowych tworzyw sztucznych opisano w wyłożeniu opisu wynalazku nr WO 95/03375. Polega on na stopieniu tworzyw sztucznych przed wprowadzeniem ich do reaktora, gdzie następuje degradacja w temperaturze 400-550°C. Proponuje się powtórne wprowadzanie do reaktora frakcji niskowrzącej wydzielonej przez destylację z produktów rozkładu.

Znane sposoby termicznego rozkładu odpadowych tworzyw sztucznych są procesami mało stabilnymi, z różną niekontrolowaną dynamiką przemiany. Wydłużony czas procesu związany z koniecznością osiągnięcia odpowiedniej temperatury w reaktorze i nierównomierny stopień kontaktu masy reakcyjnej z elementami grzejnymi, prowadzi do efektu koksowania części wsadu, a w następstwie do zatykania i zarastania przestrzeni wylotowych reaktora. Konsekwencją jest obniżenie wydajności procesu i niezwykle uciążliwe czyszczenie aparatury od koksiku poreakcyjnego przed każdym nowym

cyklem produkcyjnym. W rozwiązaniach z olejem technologicznym wprowadza się do procesu związku siarki, wybitnie pogarszające parametry jakościowe produktu, stanowiącego surowe frakcje paliwowe.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do topielnika podaje się frakcjonowaną fazę poreakcyjną z procesu, w ilości nie mniejszej niż 20% masowych korzystnie 30-60%. Temperatura frakcjonowanej fazy poreakcyjnej z procesu jest wyższa od temperatury otoczenia, korzystnie powyżej 100°C. W reaktorze stosuje się podciśnienie nie mniejsze niż 120 mmHg.

Sposób termodestrukcji odpadowych poliolefin, według wynalazku, różni się znacznie od znanych rozwiązań. Zastosowanie wprowadzanej do topielnika frakcjonowanej fazy poreakcyjnej z procesu, pozwala na uzyskanie najkorzystniejszych warunków homogenizacji wsadu do procesu termicznej destrukcji. Podstawową zaletą takiej homogenizacji polimerów jest zwiększenie ich podatności na przyspieszoną termodestrukcję, wydatnie skracając czas reakcji, bez wprowadzania do surowca oleju technologicznego zawierającego związku siarki. Regulacja podciśnienia w układzie, przy tendencji do obniżania ciśnienia w reaktorze, umożliwia modyfikowanie podstawowych właściwości produktów termicznego rozkładu, takich jak: średnia masa cząsteczkowa, temperatura krzepnięcia oraz wzrost najbardziej pożądanej frakcji typu oleju napędowego w produktach końcowych. Sposób endotermicznej termodestrukcji odpadowych poliolefin jest procesem energooszczędnym, racjonalnie wykorzystującym energię dzięki możliwości oszacowania obciążeń cieplnych na poszczególnych etapach procesu. Obniżenie temperatury rozkładu termicznego i skrócenie czasu reakcji dodatkowo redukuje ilość ciepła niezbędnego do przebiegu procesu, a co najważniejsze eliminuje w znacznym stopniu niebezpieczeństwo koksowania masy reakcyjnej, zwiększając tym samym wydajność procesu poprzez wielokrotnienie ilości cykli bez przerw technologicznych, wymuszonych oczyszczaniem reaktora z osadzonego w nim koksiku poreakcyjnego.

P r z y k ł a d:

Recyrkulat tworzyw sztucznych w formie sieczki wprowadza się do topielnika, gdzie homogenizowany jest z frakcjonowaną fazą poreakcyjną z procesu w ilości 40% masowych. Frakcjonowana faza poreakcyjna otrzymywana jest przez rozdestylowanie produktu rozkładu i do procesu zwracana jest frakcja wrząca powyżej 350°C. Temperatura wprowadzanej do topielnika frakcjonowanej fazy poreakcyjnej wynosi 150°C. Proces pirolizy wsadu prowadzony jest wstępnie w topielniku, w temperaturze 350°C, a następnie w reaktorze przy podciśnieniu rzędu 120 mmHg i temperaturze 410°C przy obciążeniach cieplnych, odpowiednio w topielniku rzędu 1,3 J/g i w reaktorze 0,7 J/g. Oszacowanie obciążeń cieplnych zostało dokonane na podstawie badań termicznych DSC i STA. Podane w przykładzie wartości uwzględniają efekty energetyczne procesu termicznego rozkładu, a także ciepło konieczne do stopienia i ogrzania mieszaniny reakcyjnej do temperatury rozkładu i powiększone są o odpowiednią rezerwę wynikającą z warunków procesowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób termodestrukcji odpadowych poliolefin, polegający na stopieniu utworzonego z nich recyrkulatu w formie sieczki, granul lub aglomeratów i poddaniu otrzymanej fazy procesowi pirolizy realizowanej w topielniku i następnie w reaktorze i/lub w obecności oleju technologicznego i z udziałem lub bez katalizatora, przy czym w topielniku prowadzi się proces do temperatury nie wyższej niż 400°C, w obecności frakcjonowanej fazy poreakcyjnej, a utworzoną w ten sposób fazę ciekłą podaje się do reaktora, **znamienny tym**, że do topielnika podaje się frakcjonowaną fazę poreakcyjną z procesu, w ilości nie mniejszej niż 20% masowych korzystnie 30-60%.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że temperatura frakcjonowanej fazy poreakcyjnej z procesu jest wyższa od temperatury otoczenia, korzystnie powyżej 100°C.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że w reaktorze stosuje się podciśnienie nie mniejsze niż 120 mmHg.

