



(21) Numer zgłoszenia: **343449**

(51) Int.Cl.⁸

(22) Data zgłoszenia: **23.10.2000**

C10G 1/08

(61) Patent dodatkowy do patentu:
191341 23.12.1999

(54) **Sposób wytwarzania paliw płynnych z odpadów z tworzyw sztucznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

06.05.2002 BUP 10/02

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.08.2006 WUP 08/06

(73) Uprawniony z patentu:

Politechnika Śląska, Gliwice, PL
AGROB EKO Sp. z o.o., Zabrze, PL
Mianowski Andrzej, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

Anna Tokarska, Katowice, PL
Andrzej Mianowski, Gliwice, PL
Piotr Kałyniak, Zabrze, PL
Edwin Kozłowski, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:

Urszula Ziółkowska, Politechnika Śląska

(57) 1. Sposób wytwarzania paliw płynnych z odpadów z tworzyw sztucznych polegający na tym, że odpady tworzyw sztucznych poliolefinowych w postaci stałej lub stopionej miesza się z olejem technologicznym w stosunku wagowym oleju do odpadów tworzyw poliolefinowych jak 100-1:1, zaś katalizator podaje się do reaktora w postaci zawiesiny w oleju technologicznym w ilości od 0,1 do 5% w stosunku do ilości tworzywa według patentu 191 341, **znamienny tym**, że uzyskane frakcje ciekłe i o konsystencji półpłynnej poddaje się procesowi uwodornienia gazem o zawartości 40 do 100% objętościowych wodoru.

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania paliw płynnych z odpadów stanowiący ulepszenie sposobu będącego przedmiotem patentu 191 341 w części dotyczącej sposobu.

Termiczny rozkład poliolefin w obecności katalizatorów glinokrzemianowych prowadzi do frakcji wrzących w zakresie do 200°C zwanej benzynową, 200 - 370°C zwaną olejem napędowym i wyżej wrzącej ciekłej lub półpłynnej pozostałości. Proporcje pomiędzy frakcjami są zależne od składu i jakości poliolefin, a także sposobu ich mechanicznego przygotowania. Najbardziej typowe proporcje tworzą ciąg liczb 5:4:1, ale mogą być i inne, a także straty w postaci niskocząsteczkowych gazów jak np. metanu.

Z odpadowych poliolefin ciekłe produkty ich rozkładu składają się tylko z węglowodorów, lecz nie zawierają związków aromatycznych, naftenowych i heterocyklicznych, ale cechuje ich wysoka zawartość składników nienasyconych w ilości 40-60% masowych. Składniki te powodują, że otrzymane produkty są niestabilne w wyniku przyspieszonych procesów polimeryzacyjnych, kondensacyjnych itd., a w ogólności - starzeniowych, co wpływa ujemnie na ich przydatność eksploatacyjną.

Sposób będący przedmiotem patentu polskiego nr 191 341 polega na tym, że odpady tworzyw sztucznych poliolefinowych w postaci stałej lub stopionej miesza się z olejem technologicznym w stosunku wagowym oleju do odpadów tworzyw poliolefinowych jak 100-1:1, zaś katalizator podaje się do reaktora w postaci zawiesiny w oleju technologicznym w ilości od 0,1 do 5% w stosunku do ilości tworzywa.

Sposobem uszlachetniania otrzymywanych produktów ciekłych jest uwodornienie.

Jakkolwiek procesy wodorowego uszlachetniania prowadzić można w różny sposób to zaskakująca jest możliwość uwodornienia nie tylko wodorem ale gazami bogatymi w wodór, w szczególności - gazem koksowniczym zawierającym 45-60% objętościowych wodoru.

Sposób wytwarzania paliw płynnych z odpadów z tworzyw sztucznych polega na tym, że uzyskane frakcje ciekłe i o konsystencji półpłynnej poddaje się procesowi uwodornienia gazem o zawartości 40 do 100% objętościowych wodoru. Nośnikiem wodoru jest gaz koksowniczy, gaz wodny lub pochodzący z innych procesów.

Proces uwodornienia prowadzi się w układzie ciągłym, w reaktorze przepływowym ze złożem stałym katalizatora w zakresie temperatur od 150°C do 300°C, przy ciśnieniu od 1,5 MPa do 5 MPa i obciążeniu katalizatora od 0,5 do 3,0 m³ surowca na 1 m³ katalizatora i godzinę.

Badania wykazały, że gaz koksowniczy jest efektywny w procesach uwodornienia węglowodorów nienasyconych na poziomie efektywności czystego wodoru w procesie ciągłym i to pod znacznie wyższym ciśnieniem rzędu 5 MPa.

Dotychczasowa wiedza z zakresu procesów wodorowych wyraźnie wskazuje na konieczność ich prowadzenia przy pomocy czystego wodoru, gdyż każdy inny gaz występujący w czynniku utrudnia przebieg reakcji obniżając efektywność uwodornienia. Dla otrzymanych według wynalazku frakcji węglowodorowych, zapewniając reżim temperaturowy 110-210°C przy niższym ciśnieniu i rozcieńczeniu wodoru, następuje korzystne obniżenie udziału składników nienasyconych do poziomu 15-20% wagowych.

P r z y k ł a d I.

Uwodornieniu poddano ciekły produkt pirolizy odpadowego polietylenu z olejem technologicznym, który stanowił mieszaninę oleju smarowego i przepracowanego.

Surowiec charakteryzuje się właściwościami:

- gęstość (20°): 0,829 g/cm³,
- współczynnik załamania światła (20°): 1,463,
- średnia masa cząsteczkowa: 236,
- zawartość składników nienasyconych: 38,2%.

Proces uwodornienia surowca prowadzono w urządzeniu laboratoryjnym, w układzie ciągłym, zaopatrzonym w reaktor przepływowy ze stałym złożem katalizatora. Reaktor zasilano gazem koksowniczym z butli.

Proces przeprowadzono w następujących warunkach:

- katalizator przemysłowy: G-3 (Co-Mo),
- temperatura: 250°C,
- ciśnienie: 1,8 MPa

- obciążenie katalizatora: $0,74 \text{ kg} \frac{\text{kg surowca}}{\text{kg katalizatora} \cdot \text{godz}}$ z wydajnością 75% masowych

Otrzymano jasny i stabilny produkt o następujących właściwościach:

- gęstość (20°): $0,829 \text{ g/cm}^3$,
- współczynnik załamania światła (20°): 1,461,
- średnia masa cząsteczkowa: 212,
- zawartość składników nienasyconych: 15% masowych.

P r z y k ł a d II.

Surowiec jak w przykładzie I poddano uwodornieniu w urządzeniu laboratoryjnym jak w przykładzie I, gazem zawierającym 80% objętościowych wodoru i 20% objętościowych azotu. Celowo zastosowano mieszaninę z udziałem azotu, który miał za zadanie symulować udział gazów inertnych w gazie bogatym w wodór.

Proces przeprowadzono w następujących warunkach:

- katalizator przemysłowy: G-3 (Co-Mo),
- temperatura: 250°C ,
- ciśnienie: 5 MPa

- obciążenie katalizatora: $1 \text{ kg} \frac{\text{kg surowca}}{\text{kg katalizatora} \cdot \text{godz}}$, z wydajnością 76% masowych

Otrzymano jasny i stabilny produkt o następujących właściwościach:

- gęstość (20°): $0,829 \text{ g/cm}^3$,
- współczynnik załamania światła (20°): 1,462,
- średnia masa cząsteczkowa: 177,
- zawartość składników nienasyconych: 6,5%.

Produkty uzyskane w przykładach I i II są wartościowymi komponentami paliw ciekłych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania paliw płynnych z odpadów z tworzyw sztucznych polegający na tym, że odpady tworzyw sztucznych poliolefinowych w postaci stałej lub stopionej miesza się z olejem technologicznym w stosunku wagowym oleju do odpadów tworzyw poliolefinowych jak 100-1:1, zaś katalizator podaje się do reaktora w postaci zawiesiny w oleju technologicznym w ilości od 0,1 do 5% w stosunku do ilości tworzywa według patentu 191 341, **znamienny tym**, że uzyskane frakcje ciekłe i o konsystencji półpłynnej poddaje się procesowi uwodornienia gazem o zawartości 40 do 100% objętościowych wodoru.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nośnikiem wodoru jest gaz koksowniczy.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces uwodornienia prowadzi się w układzie ciągłym, w reaktorze przepływowym ze złożem stałym katalizatora w zakresie temperatur od 150°C do 300°C , przy ciśnieniu od 1,5 MPa do 5 MPa i obciążeniu katalizatora od 0,5 do $3,0 \text{ m}^3$ surowca na 1 m^3 katalizatora i godzinę.

