



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **195034**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **341494**

(51) Int.Cl.  
**C10G 1/10 (2006.01)**  
**C10G 11/05 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **14.07.2000**

---

(54) **Zastosowanie addytywu mineralnego do termicznego rozkładu odpadowych poliolefin**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**28.01.2002 BUP 03/02**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**31.08.2007 WUP 08/07**

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**Andrzej Mianowski, Gliwice, PL**  
**Anna Tokarska, Katowice, PL**  
**Piotr Kałyniak, Zabrze, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Urszula Ziółkowska, Politechnika Śląska**

---

(57) 1. Zastosowanie addytywu mineralnego stanowiącego naturalną substancję mineralną, krzemionkową w formie krystalicznej, korzystnie o rozdrobnieniu 0-0,1 mm, 0-0,5 mm bądź wydzielone z ostatniej frakcji inne frakcje ziarnowe do termicznego rozkładu odpadowych poliolefin, zwłaszcza polietylenu, polipropylenu i polistyrenu korzystnie w obecności oleju technologicznego.

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie addytywu jakimi są substancje mineralne, wspomagające proces termicznego rozkładu odpadowych poliolefin, zwłaszcza polietylenu, polipropylenu i polistyrenu w temperaturze korzystnie od 250 do 450°C, do ciekłych frakcji paliwowych. Frakcje te o różnym przeznaczeniu technologicznym a więc benzynowe, oleju napędowego lub oleju opałowego, charakteryzują się tym, że stanowią mieszaninę węglowodorów o bardzo szerokim udziale indywidualów chemicznych ze względu na udział węgla w cząsteczce, praktycznie od C<sub>5</sub> do C<sub>10</sub> z możliwością występowania też wyższych węglowodorów nawet C<sub>27</sub>.

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr 149 887 sposób otrzymywania paliw płynnych z ataktycznego polipropylenu w temperaturze od 150 do 340°C jedynie z udziałem wprowadzanego do układu powietrza.

Natomiast w literaturze wyraźnie rozdziela się procesy termicznego rozkładu prowadzące do powstawania mieszaniny węglowodorów C<sub>5</sub>-C<sub>27</sub> od procesu z udziałem katalizatorów głównie glinokrzemianowych, prowadzące do powstawania węższej frakcji węglowodorowej C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> (G.Audisio, A.Silvani, P.L.Beltrame, P.Carniti-J.Anal.App.Pyrolysis, 7(1984), 83-90).

Prócz katalizatorów glinokrzemianowych jak typowe katalizatory krakingu, wymienia się również glinokrzemiany naturalne oraz syntetyczne jak sita molekularne, zeolity typu fojazytu, mordenitu, ZSM-5 (np. H-ZSM-5) a także aktywne tlenki glinu oraz amorficzny żel krzemionkowy (C.Vasile, P.Onu, Y.Barboiu, M.Sabliovschi, G.Moroi-Acta Polymerica, 36 (1985) 543-550, C.Vasile, P.Onu, Y.Bărboiu, M.Sabliovschi, G.Moroi, D.Gânju, M.Florea-i b i d 39(1988), 306-310, R.C.Mordi, J.Dwyer, R.Fields-Polymer Degradation and Stability, 46 (1994) 57-62, W.Zhao, S.Hasegawa, J.Fujita, F. Yoshii, T.Sasaki, K.Makuuchi, J.Sun, S.-I.Nishimoto- i b i d 53 (1996) 199-206, J.Lasota, A.Musialski, A.Mianowski-Rozkład polipropylenu w obecności katalizatorów glinokrzemianowych, TECHEM 2, tom 2, 533-537, 1997, Politechnika Wroclawska).

W stosunku do rozkładu termicznego wymienione katalizatory powodują zmiany składu chemicznego produktów rozkładu zawężając udział węglowodorów o wysokiej masie cząsteczkowej do minimum, wydatnie skracają czas rozkładu (np. z 4,5 do 0,5 godzin) oraz obniżają temperaturę pojawienia się pierwszych kropli produktu (np. z 278°C do 190°C).

Zasadniczą wadą wymienionych katalizatorów, które są produktami handlowymi, jest ich wysoka cena i niska przydatność w przemysłowej realizacji procesy rozkładu poliolefin o zdolności przerobowej rzędu 1 Mg/godzinę. Również nieznana jest możliwość ponownego ich stosowania w kolejnych procesach i sposób ich regeneracji.

Wiadomym jest, że w procesie termicznego rozkładu odpadów poliolefinowych w formie stałej np. granulatów lub płynnej względnie zmieszanych z olejem technologicznym, wymagane jest stosowanie katalizatorów, a w skali przemysłowej są one koniecznością, ponieważ bez nich następuje przyspieszone skoksowanie poliolefin.

Wady wynikające ze stosowania wymienionych katalizatorów eliminują substancje mineralne według wynalazku.

W badaniach (przykłady stosowania wynalazku) nieoczekiwanie okazało się, że stosowanie katalizatorów glinokrzemianowych i innych wykazanych w literaturze przedmiotu nie jest konieczne. Wyniki badań wykazują, że w procesie termicznego rozkładu poliolefin najistotniejszy jest początkowy etap, w którym niezwykle ważne jest przewodzenie ciepła. Funkcję taką spełniają addytywy, które są substancjami mineralnymi lub syntetycznymi, o silnym rozdrobnieniu, czyli o rozwiniętej powierzchni właściwej. Wpływ działania addytywów ujawnia się obniżeniem temperatury początkowego rozkładu i zgodnie z oczekiwaniem otrzymuje się ciekłe frakcje paliwowe.

Należy zaznaczyć, że warunek rozwiniętej powierzchni addytywu nie jest wystarczający dla tego procesu. Przykładowo dodawane substancje o silnym rozdrobnieniu takie jak sadza, amorficzna krzemionka „Silimic”, popiół lotny nie wykazały działania wspomagającego proces termicznego rozkładu poliolefin.

Zastosowanie addytywu mineralnego według wynalazku polega na stosowaniu do termicznego rozkładu odpadowych poliolefin naturalnej substancji mineralnej jakim jest krzemionka w formie krystalicznej, korzystnie o rozdrobnieniu 0 - 0,1 mm, 0 - 0,5 mm bądź wydzielone z ostatniej frakcji inne frakcje ziarnowe. Korzystnie jest gdy są to substancje mineralne grupy SiO<sub>2</sub> jak kwarc i jego odmiany, piaski kwarcowe i pokrewne korzystnie piaski szklarskie, piaski z wydm, kwarcyty, ziemia okrzemko-

wa, diamity, łupki kwarcowe. W innym rozwiązaniu jest to naturalna substancja mineralna ilasta, zwłaszcza hydrokrzemiany i /lub hydroglinokrzemiany.

W kolejnym rozwiązaniu jest to syntetyczna substancja mineralna jak cement i/lub pył cementowy z elektrofiltrów.

Addytyw według wynalazku może stanowić mieszaninę addytywów mineralnych i może zawierać do 20% masowych innych substancji mineralnych, spełniających funkcję aktywacyjną i/lub promującą.

#### Przykład 1

Do szklanego reaktora pojemności 500 ml naważono 100 g odpadowego polietylenu i 15 g addytywu. Dodano kilka zarodników wrzenia i zmontowano zestaw jak do destylacji, składający się z reaktora, chłodnicy i odbieralnika. Reaktor z zawartością ogrzewano czasą grzewczą. W trakcie procesu pirolizy odczytywano okresowo temperaturę w reaktorze i masę odebranego produktu ciekłego.

Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

Rozkład termiczny przyjmuje się za uznany stan wiedzy.

Tabela 1  
Przebiegi procesów pirolizy polietylenu

Ilość produktu % mas.	Temperatura mierzona w reaktorze °C			
	Rozkład termiczny	Rozkład z dodatkiem piasku szklarskiego 0-0,1 mm	Rozkład z dodatkiem piasku z wydm 0-0,1 mm	Rozkład z dodatkiem cementu
0 (początek)	298	160	264	150
5	400	376	350	310
10	425	394	370	366
20	420	404	369	376
30	422	403	379	377
40	422	404	382	384
50	422	403	383	394
60	420	412	391	399
70	424	416	391	412
80	438	430	402	420
Koniec procesu	440	429	420	420
Wydajność produktów ciekłych % m/m	81,5	80,1	86,7	80,1

#### Przykład 2

Wykonano serię procesów pirolizy według metodyki opisanej w przykładzie 1. Jako surowca użyto mieszaniny 50% m/m polietylenu z odpadów komunalnych i 50% m/m oleju technologicznego.

Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2

Tabela 2  
Przebiegi procesów pirolizy mieszaniny polietylenu i oleju technologicznego

Ilość produktu % mas	Temperatura mierzona w reaktorze °C		
	Rozkład termiczny	Rozkład z dodatkiem piasku z wydm 0-0,1 mm	Rozkład z dodatkiem cementu
0 (początek)	200	130	180
5	325	300	290
10	340	334	310
20	371	382	343
30	385	396	360
40	395	401	365
50	405	406	378
60	410	410	390
70	415	418	395
80	430	430	410
Koniec procesu	450	440	440
Wydajność produktów ciekłych % m/m	82,1	85,0	85,1

### Przykład 3

Wykonano serię procesów pirolizy według metodyki opisanej w przykładzie 1. Jako surowca użyto odpadowego polipropylenu Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3

Tabela 3  
Przebiegi procesów pirolizy polipropylenu

Ilość produktu % mas.	Temperatura mierzona w reaktorze °C			
	Rozkład termiczny	Rozkład z dodatkiem piasku szklarskiego 0-0,1 mm	Rozkład z dodatkiem montmorillonitu	Rozkład z dodatkiem cementu portlandzkiego
1	2	3	4	5
0 (początek)	322	326	315	290
5	402	402	399	396
10	404	405	405	404
20	404	407	407	410
30	404	407	407	413

c.d. tabeli 3

1	2	3	4	5
40	403	407	408	414
50	403	407	408	413
60	403	406	407	413
70	405	409	407	413
80	409	420	406	416
Koniec procesu	435	435	431	433
Wydajność produktów ciekłych % m/m	94	94	95	96

#### Przykład 4

Reaktor typu zbiornikowego, o pojemności roboczej 30 m<sup>3</sup> (warunki przemysłowe) napełniono do połowy olejem parafinowym. Po upływie 6 godz. w temperaturze ok. 190°C wprowadzono do reaktora 200 kg addytywu w postaci rozdrobnionej (98% ziaren poniżej 0,2 mm), będącego naturalną substancją mineralną, w formie krystalicznej krzemionki z kopalni odkrywkowej. Zastosowano około 0,1% m/m addytywu, w przeliczeniu na pełny cykl procesowy, co odpowiada udziałowi około 1,5% m/m na wsad surowcowy w reaktorze.

Po osiągnięciu temperatury około 365°C (po upływie 24 godzin od rozpoczęcia procesu, zgodnie z krzywą wzrostu temperatury w reaktorze) dozowano aglomeraty z odpadowych poliolefin, tak aby utrzymywać proporcję (w % m/m) 75 do 25 liczoną na wsad surowcowy.

Po skończonym procesie ze zbiornika produktu pobrano próbkę surowej frakcji paliwowej, zważonej szeroko frakcją i oznaczano:

- a), udział frakcji, w% v/v:
- |   |       |
|---|-------|
| benzynowej do temperatury wrzenia 200°C         | 6,9%  |
| oleju napędowego o zakresie wrzenia 200 - 350°C | 49,7% |
| oleju opałowego o zakresie wrzenia > 350°C      | 43,4% |
- b), masę cząsteczkową (oznaczoną metodą krioskopową) 214,1 g/mol
- c), udział związków nienasyconych, w % m/m 25,5%
- d), udział siarki, w % m/m 0,23%

### Zastrzeżenia patentowe

1. Zastosowanie addytywu mineralnego stanowiącego naturalną substancją mineralną, krzemionką w formie krystalicznej, korzystnie o rozdrobnieniu 0-0,1 mm, 0-0,5 mm bądź wydzielone z ostatniej frakcji inne frakcje ziarnowe do termicznego rozkładu odpadowych poliolefin, zwłaszcza polietylenu, polipropylenu i polistyrenu korzystnie w obecności oleju technologicznego.

2. Zastosowanie addytywu według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że stosuje się substancje mineralne grupy SiO<sub>2</sub> jak kwarc i jego odmiany, piaski kwarcowe i pokrewne, korzystnie piaski szklarskie, piaski z wydm, kwarcyty, ziemie okrzemkowe, diamity, łupki kwarcowe.

3. Zastosowanie addytywu według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że zawiera do 20% masowych innych substancji mineralnych, spełniających funkcję aktywacyjną i/lub promującą.

4. Zastosowanie addytywu mineralnego stanowiącego naturalną substancją mineralną ilastą, zwłaszcza hydrokrzemiany i/lub hydroglinokrzemiany, jak kaolin, illit, bentonit, montmorillonit, chloryt

do termicznego rozkładu odpadowych poliolefin, zwłaszcza polietylenu, polipropylenu i polistyrenu korzystnie w obecności oleju technologicznego.

5. Zastosowanie addytywu według zastrz. 4, **znamiennie tym**, że zawiera do 20% masowych innych substancji mineralnych, spełniających funkcję aktywacyjną i/lub promującą.

6. Zastosowanie addytywu mineralnego stanowiącego syntetyczną substancję mineralną jak cement i/lub pył cementowy z elektrofiltrów do termicznego rozkładu odpadowych poliolefin, zwłaszcza polietylenu, polipropylenu i polistyrenu korzystnie w obecności oleju technologicznego.

7. Zastosowanie addytywu według zastrz. 6, **znamiennie tym**, że zawiera do 20% masowych innych substancji mineralnych, spełniających funkcję aktywacyjną i/lub promującą.

8. Zastosowanie addytywu mineralnego stanowiącego mieszaninę co najmniej dwóch substancji mineralnych z grupy  $\text{SiO}_2$ , ilastej i syntetycznej substancji mineralnej jak cement i/lub pył cementowy z elektrofiltrów do termicznego rozkładu odpadowych poliolefin, zwłaszcza polietylenu, polipropylenu i polistyrenu korzystnie w obecności oleju technologicznego.

9. Zastosowanie addytywu według zastrz. 8, **znamiennie tym**, że zawiera do 20% masowych innych substancji mineralnych, spełniających funkcję aktywacyjną i/lub promującą.