



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **389554**

(22) Data zgłoszenia: **12.11.2009**

(51) Int.Cl.

**C08J 11/10 (2006.01)**

**C10G 1/10 (2006.01)**

(54) **Sposób uwodornienia frakcji węglowodorowej z przerobu odpadów polimerowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**23.05.2011 BUP 11/11**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.01.2012 WUP 01/12**

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ  
IM. PROF. IGNACEGO MOŚCICKIEGO,  
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JACEK KIJEŃSKI, Warszawa, PL  
EWA ŚMIGIERA, Warszawa, PL  
OSAZUWA OSAWARU, Warszawa, PL  
ANTONI MIGDAŁ, Warszawa, PL  
ANDRZEJ MIANOWSKI, Gliwice, PL  
ANDRZEJ KORPOLIŃSKI, Nowe Miszewo, PL  
MONIKA NEMTUSIAK, Warszawa, PL  
MARIUSZ ROGIEŃSKI, Płock, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Anna Królikowska**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób uwodornienia frakcji węglowodorowej z przerobu odpadów polimerowych.

Kraking, depolimeryzacja termiczna lub katalityczna, a następnie uwodornienie produktów nienasyconych pozwala na wytworzenie z odpadowych tworzyw sztucznych frakcji węglowodorowych o zakresie temperatur wrzenia charakterystycznym dla benzyn lub paliw dieslowskich.

Czynnikiem redukcyjnym w procesie uwodornienia jest gazowy wodór, a proces przebiega pod zwiększonym ciśnieniem rzędu 1-3 MPa, podobnie jak w przypadku przerobu frakcji ropy naftowej.

Przyjęte standardy międzynarodowe określają limity maksymalnych udziałów węglowodorów typu olefinowego: w benzynach silnikowych na poziomie 18% obj. oraz 35% obj. typu aromatycznego, natomiast dla oleju napędowego 11,0% wag. (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne), zatem konieczne jest uwodornienie związków nienasyconych zawartych w produktach powstających np. w procesie krakingu polimerów.

Innym rozwiązaniem pozwalającym obniżyć zawartość związków nienasyconych, opisanym w polskim zgłoszeniu patentowym (P-383589), jest prowadzenie rozkładu w układzie polimer-rozpuszczalnik (olej technologiczny) za pomocą cieczy organicznych, będących jednocześnie donorami wodoru.

Metoda ta pozwala obniżyć zawartość związków nienasyconych, ale wiąże się z ryzykiem wprowadzenia do produktów wraz z olejem technologicznym niepożądanych składników, głównie związków siarki i węglowodorów aromatycznych.

Sposób uwodornienia frakcji węglowodorowej z przerobu odpadów polimerowych, według wynalazku polega na tym, że przeprowadza się go przy użyciu metanolu, jako donora wodoru pod ciśnieniem atmosferycznym w układzie przepływowym, przy czym, powstające w wyniku selektywnego rozkładu metanolu, wodór oraz tlenek węgla są niezbędne dla prawidłowego przebiegu procesu uwodornienia frakcji węglowodorowej.

Warunki termodynamiczne procesu uwodornienia frakcji węglowodorowej pochodzącej z przerobu odpadów polimerowych, prowadzonego sposobem według wynalazku, są łagodniejsze niż w przypadku bezpośredniej redukcji wodorem.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że obecność tlenu węgla wpływa korzystnie na przebieg reakcji uwodornienia związków nienasyconych pod ciśnieniem atmosferycznym, zwłaszcza dla związków powyżej C<sub>20</sub>, w przypadku których reakcja uwodornienia przy zastosowaniu czystego wodoru nie zachodzi.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że w obecności CO w środowisku reakcji - proces redukcji przebiega ze 100% selektywnością.

Sposób uwodornienia frakcji węglowodorowej z przerobu odpadów polimerowych, według wynalazku prowadzi się dwuetapowo, w sprzężonym układzie przepływowym, pod ciśnieniem atmosferycznym, wobec katalizatorów heterofazowych, przy czym w pierwszym etapie metanol poddaje się redukcji do tlenu węgla i wodoru, w obecności gazu obojętnego, w temperaturze 100-300°C, wobec katalizatora, którym jest tlenek metalu naniesiony na nośnik tlenkowy, zaś w etapie drugim otrzymaną mieszaninę tlenu węgla i wodoru kontaktuje się z frakcją węglowodorową z przerobu odpadów polimerowych, w temperaturze 100-400°C, wobec katalizatora metalicznego naniesionego na nośnik tlenkowy.

Korzystnie jest w pierwszym etapie procesu jako katalizator stosować CoO, NiO, CuO, ZnO, zaś jako tlenkowy nośnik stosować SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO.

Korzystnie jest w drugim etapie jako katalizator redukcji stosować Pt, Rh, Co/Mo, Ni/Mo, Mo, W, Fe zaś jako tlenkowy nośnik stosować SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>.

Korzystnie jest w pierwszym etapie jako gaz obojętny stosować argon.

Stwierdzono, że w pierwszym etapie proces korzystnie prowadzi się przy obciążeniu katalizatora 0,5-20 h<sup>-1</sup>.

Stwierdzono, że w drugim etapie proces korzystnie prowadzi się przy obciążeniu katalizatora 0,5-20 h<sup>-1</sup>.

Korzystnie jest również mieszaninę wodoru i tlenu węgla, otrzymaną w pierwszym etapie procesu, stosować do redukcji katalizatora reakcji w drugim etapie z formy wyjściowej do formy metalicznej. Stwierdzono bowiem, że obecność tlenu węgla zapobiega aglomeracji fazy aktywnej katalizatora w trakcie jego redukcji.

Prowadzenie procesu sposobem według wynalazku pozwala na wykorzystanie produktów rozkładu metanolu do uwodornienia frakcji węglowodorowych z przerobu odpadów polimerowych, pod ciśnieniem atmosferycznym, a co za tym idzie pozwala wyeliminować trudności związane ze stosowaniem czystego gazowego wodoru oraz ze stosowaniem wysokich ciśnień, co rzutuje na niskie bezpieczeństwo procesu.

Proces prowadzony sposobem według wynalazku, w odróżnieniu od sposobów dotychczas stosowanych, jest bezpieczny i bezodpadowy.

Sposobem według wynalazku można poddawać redukcji frakcje węglowodorowe otrzymane w wyniku przerobu odpadów różnych tworzyw zawierających: poliolefiny, polistyren, poli(chlorek winylu), poliestry, poliamidy, poliwęglany, poliacetale, poliakrylany, polimetakrylany lub ich mieszaniny.

Produkty procesu według wynalazku uwodornienia frakcji węglowodorowych z przerobu odpadów polimerowych mogą być stosowane jako komponenty paliw płynnych.

Sposób według wynalazku zilustrowano w przykładach.

#### Przykład I

Proces prowadzono dwuetapowo w sprzężonym przepływowym układzie katalitycznym, składającym się z dwóch reaktorów szklanych, jak przedstawiono na rysunku.

Jako katalizator I etapu zastosowano  $\text{CoO/SiO}_2$  w ilości 0,5 g, zaś II etapu -  $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$  w ilości 0,5 g.

Początkowo aktywowano termicznie w strumieniu powietrza katalizatory w obydwu reaktorach, w temperaturze  $450^\circ\text{C}$  przez 60 minut, następnie obniżano temperaturę I etapu do  $100^\circ\text{C}$ , przełączano strumień gazu nośnego na argon i rozpoczynano podawanie metanolu do pierwszego reaktora. Obciążenie katalizatora wynosiło  $10 \text{ h}^{-1}$ .

Produkty rozkładu metanolu przechodziły bezpośrednio do reaktora drugiego, gdzie kontaktowały się z katalizatorem II etapu redukując fazę aktywną do metalu (Pt), w ciągu 60 minut, w temperaturze  $450^\circ\text{C}$ .

Następnie, obniżano temperaturę złoża katalitycznego II etapu do  $100^\circ\text{C}$  i rozpoczynano podawanie surowca (frakcja I z rozkładu poliolefin o temperaturze wrzenia  $< 360^\circ\text{C}$ , o składzie w % wag. podanym w tabelach), średnia masa cząsteczkowa:  $201,1 \text{ g/mol}$ , liczba jodowa:  $53,1 \text{ g J}_2/100 \text{ g}$ .

Procentowe udziały związków nasyconych i nienasyconych wynoszą odpowiednio 43,4 i 56,6%. Surowiec podawano w temperaturze  $100^\circ\text{C}$ .

Obciążenie katalizatora wynosiło  $1,5 \text{ h}^{-1}$ .

Sukcesywnie podnoszono temperaturę II etapu do  $400^\circ\text{C}$ , a produkty analizowano chromatograficznie.

Zawartość związków nasyconych i nienasyconych w surowcu i produkcie zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

	Skład frakcji		Zawartość [%]	Suma [%]
	Frakcja I (wyniki reakcji w $300^\circ\text{C}$ )	Przed reakcją		
Węglowodory nasycone		$\text{C}_8\text{-C}_{19}$	31,2	43,4
		$\text{C}_{20}\text{-C}_{25}$	12,2	
Węglowodory nienasycone		$\text{C}_8\text{-C}_{19}$	56,6	56,6
		$\text{C}_{20}\text{-C}_{25}$	0	
Po reakcji				
Węglowodory nasycone		$\text{C}_6\text{-C}_{19}$	45,6	90,8
		$\text{C}_{20}\text{-C}_{30}$	45,2	
Węglowodory nienasycone		$\text{C}_9\text{-C}_{19}$	9,2	9,2
		$\text{C}_{20}\text{-C}_{30}$	0	

## Przykład II

Proces prowadzono z zastosowaniem aparatury jak w przykładzie I, stosując jako katalizator I etapu NiO/SiO<sub>2</sub>.

Zawartość związków nasyconych i nienasyconych w surowcu i produkcie zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2

	Skład frakcji		Zawartość [%]	Suma [%]
	Przed reakcją			
Węglowodory nasycone	C <sub>8</sub> -C <sub>19</sub>		31,2	43,4
	C <sub>20</sub> -C <sub>25</sub>		12,2	
Węglowodory nienasycone	C <sub>8</sub> -C <sub>19</sub>		56,6	56,6
	C <sub>20</sub> -C <sub>25</sub>		0	
Po reakcji				
Węglowodory nasycone	C <sub>6</sub> -C <sub>19</sub>		38,3	62,7
	C <sub>20</sub> -C <sub>30</sub>		24,4	
Węglowodory nienasycone	C <sub>9</sub> -C <sub>19</sub>		25,4	35,2
	C <sub>20</sub> -C <sub>30</sub>		9,8	

## Przykład III

Proces prowadzono z zastosowaniem aparatury jak w przykładzie I, stosując jako katalizator II etapu Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Zawartość związków nasyconych i nienasyconych w surowcu i produkcie zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3

	Skład frakcji		Zawartość [%]	Suma [%]
	Przed reakcją			
Węglowodory nasycone	C <sub>8</sub> -C <sub>19</sub>		31,2	43,4
	C <sub>20</sub> -C <sub>25</sub>		12,2	
Węglowodory nienasycone	C <sub>8</sub> -C <sub>19</sub>		56,6	56,6
	C <sub>20</sub> -C <sub>25</sub>		0	
Po reakcji				
Węglowodory nasycone	C <sub>6</sub> -C <sub>19</sub>		32,1	74,6
	C <sub>20</sub> -C <sub>30</sub>		42,5	
Węglowodory nienasycone	C <sub>9</sub> -C <sub>19</sub>		13,6	25,4
	C <sub>20</sub> -C <sub>30</sub>		11,8	

## Przykład IV

Proces prowadzono z zastosowaniem aparatury jak w przykładzie I, stosując jako katalizator II etapu NiMo/SiO<sub>2</sub>.

Zawartość związków nasyconych i nienasyconych w surowcu i produkcie zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Fracja I (wyniki reakcji w 300°C)	Skład frakcji		Zawartość [%]	Suma [%]
	Przed reakcją			
	Węglowodory nasycone	C <sub>8</sub> -C <sub>19</sub>	31,2	43,4
		C <sub>20</sub> -C <sub>25</sub>	12,2	
	Węglowodory nienasycone	C <sub>8</sub> -C <sub>19</sub>	56,6	56,6
		C <sub>20</sub> -C <sub>25</sub>	0	
	Po reakcji			
	Węglowodory nasycone	C <sub>6</sub> -C <sub>19</sub>	12,1	54,6
		C <sub>20</sub> -C <sub>30</sub>	42,5	
	Węglowodory nienasycone	C <sub>9</sub> -C <sub>19</sub>	23,6	45,4
C <sub>20</sub> -C <sub>30</sub>		21,8		

Otrzymany produkt zawrócono do reaktora II etapu procesu uzyskując dalsze wzbogacenie frakcji węglowodorowej w produkty nasycone.

**Przykład V**

Proces prowadzono z zastosowaniem aparatury jak w przykładzie I, stosując jako katalizator II etapu CoMo/SiO<sub>2</sub>.

Zawartość związków nasyconych i nienasyconych w surowcu i produkcie zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Fracja I (wyniki reakcji w 300°C)	Skład frakcji		Zawartość [%]	Suma [%]
	Przed reakcją			
	Węglowodory nasycone	C <sub>8</sub> -C <sub>19</sub>	31,2	43,4
		C <sub>20</sub> -C <sub>25</sub>	12,2	
	Węglowodory nienasycone	C <sub>8</sub> -C <sub>19</sub>	56,6	56,6
		C <sub>20</sub> -C <sub>25</sub>	0	
	Po reakcji			
	Węglowodory nasycone	C <sub>6</sub> -C <sub>19</sub>	14,4	57,3
		C <sub>20</sub> -C <sub>30</sub>	42,9	
	Węglowodory nienasycone	C <sub>9</sub> -C <sub>19</sub>	33,1	42,7
C <sub>20</sub> -C <sub>30</sub>		9,6		

**Przykład VI**

Proces prowadzono z zastosowaniem aparatury i katalizatorów jak w przykładzie I, stosując jako surowiec:

frakcja II z rozkładu poliolefin o temperaturze wrzenia > 360°C,

średnia masa cząsteczkowa: 313 g/mol,

liczba jodowa: 17 g J<sub>2</sub>/100 g.

Zawartość związków nasyconych i nienasyconych w surowcu i produkcie zestawiono w tabeli 6.

Tabela 6

	Skład frakcji		Zawartość [%]	Suma [%]
	Przed reakcją			
Węglowodory nasycone	C <sub>8</sub> -C <sub>19</sub>		1,01	81,88
	C <sub>20</sub> -C <sub>25</sub>		80,87	
Węglowodory nienasycone	C <sub>8</sub> -C <sub>19</sub>		0	18,12
	C <sub>20</sub> -C <sub>25</sub>		18,12	
Po reakcji				
Węglowodory nasycone	C <sub>6</sub> -C <sub>19</sub>		0	100
	C <sub>20</sub> -C <sub>30</sub>		100	
Węglowodory nienasycone		0	0	0

## Przykład VII

Proces prowadzono z zastosowaniem aparatury jak w przykładzie I, stosując jako surowiec frakcję II, a jako katalizator II etapu Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Zawartość związków nasyconych i nienasyconych w surowcu i produkcie zestawiono w tabeli 7.

Tabela 7

	Skład frakcji		Zawartość [%]	Suma [%]
	Przed reakcją			
Węglowodory nasycone	C <sub>8</sub> -C <sub>19</sub>		1,01	81,88
	C <sub>20</sub> -C <sub>25</sub>		80,87	
Węglowodory nienasycone	C <sub>8</sub> -C <sub>19</sub>		0	18,12
	C <sub>20</sub> -C <sub>25</sub>		18,12	
Po reakcji				
Węglowodory nasycone	C <sub>6</sub> -C <sub>19</sub>		10,40	91,80
	C <sub>20</sub> -C <sub>30</sub>		73,40	
Węglowodory nienasycone	C <sub>20</sub> -C <sub>25</sub>		8,20	8,20

## Przykład VIII

Proces prowadzono z zastosowaniem aparatury jak w przykładzie I, stosując jako surowiec frakcję II oraz stosując jako katalizator II etapu CoMo/SiO<sub>2</sub>.

Zawartość związków nasyconych i nienasyconych w surowcu i produkcie zestawiono w tabeli 8.

Tabela 8

	Skład frakcji		Zawartość [%]	Suma [%]
	Przed reakcją			
Węglowodory nasycone	C <sub>8</sub> -C <sub>19</sub>		1,01	81,88
	C <sub>20</sub> -C <sub>25</sub>		80,87	
Węglowodory nienasycone	C <sub>8</sub> -C <sub>19</sub>		0	18,12
	C <sub>20</sub> -C <sub>25</sub>		18,12	
Po reakcji				
Węglowodory nasycone	C <sub>6</sub> -C <sub>19</sub>		5,70	88,20
	C <sub>20</sub> -C <sub>30</sub>		82,50	
Węglowodory nienasycone	C <sub>20</sub> -C <sub>25</sub>		11,80	11,80

## Przykład IX

Proces prowadzono z zastosowaniem aparatury jak w przykładzie I, stosując jako surowiec: frakcję II oraz stosując jako katalizator II etapu NiMo/SiO<sub>2</sub>.

Zawartość związków nasyconych i nienasyconych w surowcu i produkcie zestawiono w tabeli 9.

Tabela 9

	Skład frakcji		Zawartość [%]	Suma [%]
	Przed reakcją			
Węglowodory nasycone	C <sub>8</sub> -C <sub>19</sub>		1,01	81,88
	C <sub>20</sub> -C <sub>25</sub>		80,87	
Węglowodory nienasycone	C <sub>8</sub> -C <sub>19</sub>		0	18,12
	C <sub>20</sub> -C <sub>25</sub>		18,12	
Po reakcji				
Węglowodory nasycone	C <sub>6</sub> -C <sub>19</sub>		0,90	85,80
	C <sub>20</sub> -C <sub>30</sub>		84,90	
Węglowodory nienasycone	C <sub>20</sub> -C <sub>25</sub>		14,20	14,20

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób uwodornienia frakcji węglowodorowej z przerobu odpadów polimerowych, **znamienny tym**, że proces prowadzi się dwuetapowo, w sprzężonym układzie przepływowym, pod ciśnieniem atmosferycznym, wobec katalizatorów heterofazowych, przy czym w pierwszym etapie metanol poddaje się redukcji do tlenku węgla i wodoru, w obecności gazu obojętnego, w temperaturze 100-300°C, wobec tlenku metalu naniesionego na nośnik tlenkowy, zaś w drugim etapie otrzymaną mieszaninę tlenku węgla i wodoru kontaktuje się z frakcją węglowodorową z przerobu odpadów polimerowych, w temperaturze 100-400°C, wobec katalizatora metalicznego naniesionego na nośnik tlenkowy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie jako katalizator stosuje się CoO, NiO, CuO, ZnO, zaś jako tlenkowy nośnik stosuje się SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w drugim etapie jako katalizator metaliczny stosuje się Pt, Rh, Co/Mo, Ni/Mo, Mo, W, Fe, zaś jako tlenkowy nośnik stosuje się SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie jako gaz obojętny stosuje się argon.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie proces prowadzi się przy obciążeniu katalizatora 0,5-20 h<sup>-1</sup>.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w drugim etapie proces prowadzi się przy obciążeniu katalizatora 0,5-20 h<sup>-1</sup>.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę wodoru i tlenku węgla, otrzymaną w pierwszym etapie procesu, stosuje się do redukcji katalizatora reakcji w drugim etapie z formy wyjściowej do formy metalicznej.

## Rysunek

