

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **235526**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **420418**

(51) Int.Cl.
C10B 53/07 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **02.02.2017**

(54) **Sposób utylizacji odpadów polimerowych do frakcji węglowodorowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
17.07.2017 BUP 15/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
24.08.2020 WUP 12/20

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
JERZY WALENDZIEWSKI, Wrocław, PL
RAFAŁ ŁUŻNY, Wołów, PL
KATARZYNA PSTROWSKA, Lubin, PL
STEFAN STERC, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Katarzyna Paprzycka

PL 235526 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób utylizacji odpadów polimerowych: tworzyw polimerowych, poliolefin w mieszaninie ze ścierem z opon samochodowych w procesie ich termicznej konwersji. Rozwiązanie może być także stosowane, kiedy całe opony z odpadami poliolefinowymi wprowadzane są do reaktora okresowego i poddawane pirolizie. Głównym produktem procesu jest ciekła frakcja węglowodorowa, produktami o mniejszym znaczeniu jest frakcja gazowa i stała pozostałość o charakterze koksu.

Utylizację odpadowych tworzyw sztucznych prowadzić można metodą recyklingu, czyli zawracania i mechanicznej przeróbki wyselekcjonowanych odpadów (kierunek materiałowy), spalania bezpośredniego lub przeróbki na paliwa ciekłe (kierunek paliwowy) oraz pirolizy do wyjściowych monomerów, czyli kierunek surowcowy utylizacji. Ze względu na skomplikowany skład odpadów największe znaczenie ma bezpośrednie spalanie lub kraking (piroliza) w kierunku frakcji węglowodorowych.

Proponowane dotychczas termiczne metody konwersji w głównej mierze uwzględniają obecność katalizatora procesu krakingu, kraking w obecności frakcji pochodzenia naftowego (jako dodatkowego surowca procesu) lub prowadzone są w układach wysokociśnieniowych.

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr PL173397 B1 sposób utylizacji odpadów z tworzyw sztucznych, głównie poliolefin w procesie pirolizy. Surowcem procesu są rozdrobnione do ziaren 1–10 mm odpady z tworzyw sztucznych zmieszane z pakiem węglowym o temp. mięknięcia 30–150°C, przy stosunku wagowym od 1:10 do 5:1, a proces termicznego krakingu prowadzony jest do temperatury 150–450°C.

Przetwarzanie odpadowych tworzyw sztucznych w procesie katalitycznej ciśnieniowej depolimeryzacji opisane jest w polskim opisie patentowym nr PL178639 B1. Istotą procesu jest dodatek do surowca rozpuszczalników odpadowych nierafinowanych partii produkcyjnych organicznych cieczy, zużytych olejów, recykulowanych olejów własnych lub frakcji z rafinacji ropy naftowej. Proces prowadzony jest przy ciśnieniu 0,001–30 MPa, w temperaturze 150–470°C, czasie przebywania 0,1–10 h. Surowcem są mieszane frakcje odpadowych tworzyw sztucznych (w tym m.in. polietylen, polipropylen, PCW, polimery mieszane). Uzyskany w procesie kondensat poddaje się uwodornieniu w fazie szlamu, zgazowaniu, niskotemperaturowemu odgazowaniu lub kombinacji w/w procesów.

Z kolejnego opisu patentowego nr PL185517 B1 znany jest sposób termochemicznej przeróbki odpadowych tworzyw sztucznych polegający na ich rozdrobnieniu i wymieszaniu z bitumami karbo- lub petrochemicznymi, a następnie obróbce termicznej w temperaturze do 400°C. Proces prowadzi się dwustopniowo, gdzie w pierwszym etapie w temperaturze od 250 do 260°C rozpuszcza się niesegregowane odpadowe tworzywa sztuczne w bitumie karbo- lub petrochemicznym zaś w drugim etapie, w temperaturze od 320 do 350°C w czasie od 0,5 do 2 godzin prowadzi się proces termicznej destrukcji odpadowych tworzyw sztucznych w połączeniu z ich odchlorowaniem.

Sposób przetwarzania odpadowych tworzyw sztucznych, zwłaszcza poliolefin ujawniony został w opisie patentowym nr PL191650 B1, który dotyczy procesu krakingu termicznego lub katalitycznego w temperaturze 380–500°C. Kraking odpadowych tworzyw do produktów lekkich, prowadzi się przy udziale katalizatora w postaci glinokrzemianów naturalnych, użytych w ilości 0,1–10% masowych albo zużytego katalizatora pochodzącego z fluidalnego krakingu katalitycznego, w ilości od 0,1 do 10% w stosunku do masy przerabianego tworzywa, a następnie w jednym procesie prowadzi się hydorafinację lekkiej frakcji węglowodorowej w obecności typowych katalizatorów uwodornienia pod ciśnieniem wodoru w zakresie 0,5–15 MPa i w temperaturze 250–400°C.

Z polskiego opisu patentowego nr PL209842 B1 znany jest sposób otrzymywania komponentów paliw, przede wszystkim z poliolefin pochodzących z odpadów komunalnych i przemysłowych metodą krakingu. Sposób polega na tym, że do reaktora krakingu doprowadza się odpadowe tworzywa sztuczne, zasadowy środek wiążący chlorowódz w postaci tlenku metali II grupy układu okresowego, oraz ewentualnie katalizator procesu krakingu, po czym szybko homogenizuje się zawartość reaktora, proces krakingu prowadzi się w temperaturze 300–450°C pod ciśnieniem atmosferycznym, w obecności 0,01–15,0% masowego środka wiążącego chlorowódz, a ilości i sposób dozowania surowca i odbioru produktów dobiera się tak, aby zapewnić założony poziom reagentów w reaktorze i czas przebywania surowców w reaktorze na poziomie 3–12 godzin, stałe produkty usuwa się, a opary produktów opuszczających reaktor kieruje się do złoża katalizatora zeolitowego kolumny reakcyjnej gdzie w temperaturze 250–500°C prowadzi się proces krakingu, ciężkie frakcje z dołu kolumny reakcyjnej zawraca się do

reaktora, a opary węglowodorów pozbawione ciężkich frakcji ze szczytu kolumny kieruje się do chłodnicy dobranej tak, aby temperatura strumienia par po chłodnicy wynosiła 65–75°C. Otrzymany kondensat pozbawiony większości związków zawierających chlor kieruje się do dalszego wychłodzenia w chłodnicy, gdzie następuje dalsza kondensacja łatwo lotnych produktów, strumień gazowy kieruje się do skrubera zraszanego roztworem o odczynie zasadowym, a produkt ciekły po chłodnicy odbiera się jako półprodukt handlowy.

W polskim opisie patentowym nr PL218488 B1 ujawniono sposób technologicznej utylizacji odpadów, zwłaszcza opon, wyrobów z gumy i tworzyw sztucznych a także pozostałych odpadów przemysłowych, komunalnych i biomasy, w którym rozdrobniony wsad poddaje się procesowi pirolizy w komorze obrotowej, a otrzymany gaz pirolityczny poddaje się procesowi schładzania. Proces polega na tym, iż pirolizę wsadu prowadzi się przy udziale katalizatora w postaci tlenków metali, korzystnie tlenku cynku i/lub tlenku magnezu w temperaturze do 1000°C. Otrzymany gaz pirolityczny schładza się i kondensuje do postaci ciekłej wielostopniowo najkorzystniej dwustopniowo a otrzymane z procesu pirolizy stałe produkty pirolizy odprowadza się z komory obrotowej pirolizy korzystnie na składowisko. Surowcem procesu jest granulata o rozdrobnieniu od 5 do 200 mm.

Sposób utylizacji odpadów gumowych i tworzyw sztucznych, opisany w wynalazku PL218217 B1 charakteryzuje się tym, że reaktor, w którym umieszcza się odpady, zaopatruje się od góry w soczewkę skupiającą promieniowanie słoneczne, po czym reaktor hermetycznie zamyka się, i poddaje się działaniu energii słonecznej. W przypadku niedoboru energii słonecznej reaktor zasila się dodatkowo energią ze źródeł konwencjonalnych, korzystnie poprzez zasilanie elektryczne, a następnie prowadzi się proces pirolizy utrzymując w reaktorze temperaturę powyżej 450°C, korzystnie 500–550°C. Wydzielający się gaz odprowadza się na zewnątrz do palników i/lub zbiornika gazu i/lub sieci, zaś popirolityczną frakcję węglowodorów ciekłych odprowadza się na zewnątrz poprzez króciec spustowy, a powstały węgiel popirolityczny usuwa się na zewnątrz, po zatrzymaniu procesu pirolizy.

Wszystkie opisane powyżej rozwiązania dotyczą przetwarzania odpadowych tworzyw sztucznych oraz odpadów gumowych. Do warunków zmiennych dotychczas stosowanych należy zaliczyć przede wszystkim: obecność katalizatora procesu oraz (w przypadku przetwarzania tworzyw sztucznych) dodatki surowcowe w postaci produktów petro- oraz karbochemicznych.

Kraking, depolimeryzacja termiczna lub katalityczna konwersja odpadowych tworzyw sztucznych pozwala na wytworzenie frakcji węglowodorowych o zakresie temperatury wrzenia charakterystycznej dla benzyn oraz lekkich olejów opałowych. Dekompozycja termiczna tworzyw sztucznych (głównie poliolefin, takich jak polietylen, polipropylen, czy polistyren) prowadzona jest najkorzystniej w zakresie temperatury 400–550°C. Proces ten polega na depolimeryzacji wielkocząsteczkowych łańcuchów polymerów na krótsze łańcuchy węglowodorowe. Pierwszym etapem jest przemiana stałego surowca do plastycznego produktu półpłynnego. Kolejnym etapem depolimeryzacji jest produkcja gazowego produktu, który w procesie jedno, lub kilkietapowego chłodzenia par, przekształcany jest w reaktorze w opary a po chłodzeniu i kondensacji w płynny produkt węglowodorowy oraz produkt gazowy. Pozostałością po procesie krakingu jest produkt półpłynny, który została się wraz z pogłębieniem procesu krakingu pozostałości. Parametry procesu krakingu oraz charakter surowca determinuje wydajność poszczególnych produktów. W zależności od zastosowanego układu reakcyjnego, niewielka ilość pozostałości po procesie krakingu (3–7% mas.) może stanowić poważne zagrożenie dla ciągłości pracy układu. Koks osadzający się na ściankach reaktora może zatrzymać jego pracę w procesie krakingu. Szczególnie dotyczy to może rozwiązań wyposażonych w mieszadła czy reaktorów rurowych, które nie są równomiernie ogrzewane na całej długości, lub kąt ich nachylenia w stosunku do wyjścia do układu chłodzenia jest zbyt mały. Koks osadzający się na ściankach reaktora krakingu poliolefin i mieszadło jest naturalnym produktem procesu krakingu, jest nie do uniknięcia i stanowi powód zakoksovania reaktora krakingu. Z drugiej strony kraking gumy w reaktorze w odróżnieniu od krakingu poliolefin zachodzi bezpośrednio z ciała stałego, bez stopienia, co powoduje, że powstająca stała pozostałość nie osadza się na ściankach reaktora, daje się łatwo mieszać w reaktorze z mieszadłem lub reaktorze obrotowym.

Celem wynalazku było opracowanie takiego sposobu który eliminowałby opisany powyżej problem osadzania koksu na ściankach reaktora, dzięki zastosowaniu dodatku w postaci odpadu gumowego, w szczególności ścieru z opon lub ścinków gumy jako wsadu do procesów termicznego przekształcania odpadów poliolefinowych metodą krakingu.

Istotą sposobu utylizacji odpadów polimerowych do frakcji węglowodorowych według wynalazku jest to, że do surowca zasadniczego w postaci poliolefin wprowadza się od 10 do 50% masowych gumy odpadowej, korzystnie ścieru opon.

Najkorzystniej wprowadza się 20% masowych gumy odpadowej.

Korzystnie uprzednio odpad gumowy jak i poliolefinowy rozdrabnia się do uzyskania granulatu o uziarnieniu od 2 do 30 mm.

W efekcie stosowania sposobu według wynalazku następuje zmiana konsystencji/postaci stałej pozostałości powstającej w procesie krakingu mieszaniny surowcowej. W procesie krakingu surowca, jakim jest odpad z tworzyw sztucznych (głównie polietylen, polipropylen, polistyren) etapem poprzedzającym rozerwania łańcuchów polimerów (kraking) jest ich stopienie i kraking głównie na ściankach reaktora lub mieszadła. Dodany granulát ze zużytych/przepracowanych opon samochodowych (odpad gumowy po usunięciu części metalicznych), nie ulega stopieniu, kraking zachodzi z fazy stałej granulatu gumy stąd stała pozostałość po procesie krakingu ma odmienną formę, która nie przylega do metalowych części reaktora, ścianek i mieszadła. W przypadku obecności w reaktorze mieszadła ślimakowego utworzony granulát pozostałości jest łatwo transportowalny z reaktora na zewnątrz, co umożliwia ciągłą pracę reaktora bez konieczności okresowego zatrzymywania w celu usunięcia koksu. W przypadku krakingu prowadzonego w założonych dla tworzyw sztucznych warunkach temperaturowych (350–500°C), przy ciśnieniu atmosferycznym, gdzie surowcem jest odpad polimerowy w mieszaninie z granulatem zużytych opon samochodowych, przy udziale granulatu 10–50% mas. stała pozostałość po procesie krakingu ma formę mazistej cieczy, która przy zwiększonym udziale ścieru w surowcu powyżej 20% mas. przyjmuje formę granulatu węglowego, który nie osadza się i nie zestala na ściankach reaktora. Otrzymana stała pozostałość jest mniej zwarta, przypomina granulát i chociaż powstaje w większej ilości jest łatwiej transportowalna z reaktora na zewnątrz.

Dodatkową korzyścią wynikającą z zastosowania granulatu ścieru z opon jako dodatku do wsadu do surowca procesu krakingu poliolefin jest wytwarzanie frakcji węglowodorowej o niższej temperaturze płynięcia. Kraking gumy prowadzi z reguły do wytworzenia frakcji węglowodorowej zawierających spore ilości węglowodorów aromatycznych o niskiej temperaturze topnienia, rzędu -50°C lub nawet niższej. Z kolei w wyniku krakingu poliolefin wytwarza się frakcję węglowodorową o temperaturze topnienia do +40°C. Zastosowanie dodatku jakim jest guma odpadowa pozwala na zmniejszenie zawartości węglowodorów parafinowych o wysokiej temperaturze płynięcia w produkcie krakingu i zwiększenie zawartości niżej wrzących węglowodorów aromatycznych i izoparafinowych.

Przedmiot wynalazku jest bliżej przedstawiony w przykładach realizacji.

Przykład 1

500 g surowca gumowo-polietylenowego, z udziałem 10% mas. ścieru z opon samochodowych, ogrzewano w reaktorze ze stali żaroodpornej od temperatury otoczenia do temperatury końcowej 500°C z szybkością dogrzewania 5°C/min. W temperaturze końcowej procesu, surowiec ogrzewany był dodatkowo przez 30 min. Powstała w procesie frakcja lotna, opary węglowodorów chłodzona była w chłodnicy wodnej oraz odbierana w zbiornikach chłodzonych lodem. W wyniku procesu odebrano 394 g cieczy oraz, po schłodzeniu reaktora, 56 g stałej pozostałości po procesie krakingu. Pozostałym produktem była frakcja gazowa. Stała pozostałość ma charakter lepkiego granulatu, względnie łatwego do usunięcia z reaktora. Charakteryzuje się ona ciepłem spalania na poziomie 32,5 MJ/kg, zawartością popiołu 7,2% mas. oraz zawartością siarki na poziomie 0,15% mas. Uzyskana w procesie krakingu ciekła frakcja węglowodorowa charakteryzuje się ciepłem spalania na poziomie 44,3 MJ/kg, temperaturą płynięcia 38°C oraz liczbą bromową 56,5 gBr₂/100 g. Przeprowadzony proces destylacji normalnej produktu ciekłego wskazuje na udział frakcji benzynowej ciężkiej (frakcja destylująca do 210°C) w ilości 35,5%, frakcji oleju opałowego wrzącej do temperatury 330°C w ilości 61,2%. Półpłynna pozostałość po destylacji stanowi 3,3% mas.

Przykład 2

500 g surowca gumowo-polietylenowego, z udziałem 30% mas. ścieru z opon samochodowych, ogrzewano w reaktorze ze stali żaroodpornej od temperatury otoczenia do temperatury końcowej 500°C z szybkością dogrzewania 5°C/min. W temperaturze końcowej procesu, surowiec ogrzewany był dodatkowo przez 30 min. Powstała w procesie frakcja lotna chłodzona była w chłodnicy wodnej oraz odbierana w zbiornikach chłodzonych lodem lub mieszaniną lodu i acetonu. W wyniku procesu odebrano 352 g cieczy oraz, po schłodzeniu reaktora, 91 g stałej pozostałości po procesie krakingu. Pozostałym produktem była frakcja gazowa. Stała pozostałość ma charakter granulatu, łatwego do usunięcia z reaktora. Charakteryzuje się ona ciepłem spalania na poziomie 29,4 MJ/kg, zawartością popiołu

9,6% mas. oraz zawartością siarki na poziomie 0,22% mas. Uzyskana w procesie krakingu ciekła frakcja węglowodorowa charakteryzuje się ciepłem spalania na poziomie 44,6 MJ/kg, temperaturą płynięcia 33°C oraz liczbą bromową 73,8 gBr₂/100 g. Przeprowadzony proces destylacji normalnej wskazuje na udział frakcji benzynowej ciężkiej (frakcja destylująca do 210°C) w ilości 37%, frakcji oleju opałowego w ilości 59,5%. Półpłynna pozostałość po destylacji stanowiła 3,5% mas.

Przykład 3

500 g surowca gumowo-polietylenowego, z udziałem 50% mas. ścieru z opon samochodowych, ogrzewano w reaktorze ze stali żaroodpornej od temperatury otoczenia do temperatury końcowej 500°C z szybkością dogrzewania 5°C/min. W temperaturze końcowej procesu, surowiec ogrzewany był dodatkowo przez 30 min. Powstała w procesie frakcja lotna chłodzona była w chłodnicy wodnej oraz odbierana w zbiornikach chłodzonych lodem lub mieszaniną lodu i acetonu. W wyniku procesu odebrano 332,5 g cieczy oraz, po schłodzeniu reaktora, 121 g stałej pozostałości po procesie krakingu. Pozostałym produktem była frakcja gazowa. Stała pozostałość ma charakter granulatu, łatwego do usunięcia z reaktora. Charakteryzuje się ona ciepłem spalania na poziomie 26 MJ/kg, zawartością popiołu 11,0% mas. oraz zawartością siarki na poziomie 0,32% mas. Uzyskana w procesie krakingu ciekła frakcja węglowodorowa charakteryzuje się ciepłem spalania na poziomie 43,7 MJ/kg, temperaturą płynięcia 25°C oraz liczbą bromową 64,7 g Br₂/100 g. Przeprowadzony proces destylacji normalnej wskazuje na udział frakcji benzynowej ciężkiej (frakcja destylująca do 210°C) w ilości ok. 35%, frakcji oleju opałowego w ilości 61,5%. Półpłynna pozostałość po destylacji stanowiła 3,5% mas.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utylizacji odpadów polimerowych do frakcji węglowodorowych, **znamienny tym**, że do surowca zasadniczego w postaci odpadowych poliolefin wprowadza się od 10 do 50% masowych odpadowej gumy lub opon.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wprowadza się 20% masowych gumy odpadowej.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gumę odpadową wprowadza się ścier z opon.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że uprzednio odpad gumowy jak i poliolefinowy rozdrabnia się do uzyskania granulatu o uziarnieniu od 2 do 30 mm.