

Sposób termiczno-katalitycznego recyklingu składników polimerowych obejmujących poliolefiny i polistyren oraz przetworzonych olejów silnikowych, w obecności ditlenku węgla oraz instalacja do realizacji sposobu

Przedmiotem wynalazku jest sposób termiczno-katalitycznego recyklingu składników polimerowych obejmujących poliolefiny i polistyren oraz przetworzonych olejów silnikowych, w obecności ditlenku węgla oraz instalacja do realizacji sposobu. Proces prowadzi do przetworzenia ww. surowców w średniokaloryczny gaz energetyczny lub korzystniej w gaz syntezowy oraz, w możliwie ograniczonej ilości, w 5 komponenty do paliw silnikowych i/lub w olej opałowy.

Coraz powszechniejszą alternatywą w stosunku do składowania zużytych polimerów jest ich ponowny przerób surowcowy, materiałowy lub energetyczny. Obecnie takiemu recyklingowi poddawanych jest w Unii Europejskiej 54% 10 odpadowych tworzyw sztucznych, w kilku krajach europejskich nawet powyżej 80%, a w Polsce ok. 30%. Stosowanych jest w tym celu szereg metod przetwarzania.

Zgazowanie polega na przetworzeniu odpadów w gaz syntezowy (CO/H_2) w 15 wysokotemperaturowej reakcji ($1200\text{-}1500^\circ\text{C}$) z udziałem pary wodnej, CO_2 lub z zastosowaniem niedomiaru tlenu [1]. Otrzymany gaz może być wykorzystywany do syntez chemicznych bądź spalany jako paliwo [2]. Technologia ta została wdrożona przez Sekundarrohstoff Verwertungs Zentrum w Niemczech (Cottbus, 410 000 t/r) [3] i Texaco w USA (Montebello Kalifornia) [4].

Najczęściej stosowaną metodą w przypadku odpadów z poliolefin jest kraking termiczny. Polega on na poddaniu odpadów działaniu wysokiej temperatury, zazwyczaj mieszczącej się w zakresie 500-800°C. Produktami rozkładu są: stała węglowa pozostałość oraz ciekłe węglowodory i wysokokaloryczny gaz [2]. Firmy BASF, Fuji
5 Tech. Conrad., Hamburg Pyrolysis i BP opracowały technologie pirolizy na złożu fluidalnym [5]. Wadą tej metody jest z jednej strony konieczność stosowania wysokich temperatur oraz duża ilość produktów przemiany, które wymagają dalszych etapów przetwarzania, aby mogły znaleźć zastosowanie np. jako komponenty do paliw. Zaletą pirolizy odpadów jest to, że jest ona procesem technologicznie mało skomplikowanym.

10

Konkurencyjną metodą w stosunku do pirolizy jest kraking katalityczny. Pozwala on dzięki doborowi odpowiednich katalizatorów kontrolować, w pewnych granicach, zarówno wydajność jak i dystrybucję produktów degradacji polimerów, a także obniżyć temperaturę procesu. Jako katalizatory stosowano zeolity: HZSM-5
15 (polietylen typu HDPE ulega przemianie w lekkie węglowodory (C₃-C₅) z wydajnością wyższą niż 90% [6]; Beta (polietylen HDPE ulegał rozpadowi głównie do węglowodorów frakcji C₅-C₁₂ podczas gdy LDPE i polipropylen ulegały głębszej przemianie tworząc głównie lekkie węglowodory mające do czterech atomów węgla w cząsteczce [7]); H-Theta i Mordenit (podstawowym produktem rozpadu polietylenu
20 LDPE było paliwo lotnicze (frakcja C₁₁-C₁₈) [8]; przemysłowe katalizatory krakingu katalitycznego (wyniki potwierdziły możliwość przetworzenia polipropylenu w lżejsze frakcje węglowodorowe [9-12]). Kraking katalityczny odpadów tworzyw sztucznych realizuje na skalę przemysłową Nippon Steel Corporation (Japonia) [2].

25 Procesy zarówno pirolizy, pirolizy z udziałem katalizatorów czy też krakingu katalitycznego polimerów przebiegają z wytworzeniem frakcji węglowodorowych bogatych w olefiny i związki aromatyczne. Ich ilość można ograniczyć przeprowadzając degradację polimerów w procesie hydrokrakingu [13].

30 Innym wariantem przerobu odpadów polimerowych jest dodawanie ich do ciężkiego oleju próżniowego i poddawanie takiej mieszaniny hydrokrakingowi. Potwierdzono możliwość praktycznej realizacji tego procesu [14-16]. Jednocześnie

rozwiązanie to pozwala na obniżenie stężenia siarki we frakcji ciekłej z 2,49% do 1,09%.

Istnieje kilka instalacji krajowych do termo-katalitycznego rozkładu tworzyw sztucznych na parafiny, ale są to instalacje małe, opierające się na rozkładzie tworzyw sztucznych na złożu ciekłometalicznym (ołów, cyna) z wydajnością kilkadziesiąt kilogramów tworzyw na godzinę. Instalacje te pracują cyklicznie, przeważnie do 2 zmian na dobę, co kilka tygodni są zatrzymywane w celu oczyszczenia z wytrącającego się koksu i smół. Otrzymane produkty po uwodornieniu i rozdestylowaniu można wykorzystać jako paliwa silnikowe.

Przedmiotem wynalazku jest sposób termiczno-katalitycznego recyklingu składników polimerowych obejmujących poliolefiny i polistyren oraz przepracowanych olejów silnikowych, w obecności ditlenku węgla, charakteryzujący się tym, że poliolefiny, polistyren i przepracowane oleje silnikowe poddawane są procesowi jednocześnie, w stosunku wagowym poliolefin do polistyrenu wynoszącym od 1:1 do 5:1, korzystnie 4:1, i w stosunku wagowym składników polimerowych do oleju wynoszącym od 1:0,8 do 1:1,5, korzystnie 1:1, przy czym proces prowadzi się ewentualnie z dodatkiem pary wodnej.

Sposób prowadzi się na co najmniej jednej sfluidyzowanej warstwie katalizatora, korzystnie tlenkowego, w temperaturze 460-550°C, korzystnie 490-520°C, przy czym funkcję gazu nośnego dla sfluidyzowanej warstwy lub warstw katalizatora pełnią gazowe produkty przemiany, które utrzymuje się w obiegu stosując wentylator cyrkulacyjny.

Sposób prowadzi się z ciągłą regeneracją gorącym powietrzem pokrywającego się materiałem węglowym katalizatora, przy czym ilość regenerowanego katalizatora wynosi 10-50%, korzystnie 25% objętości spoczynkowej fluidalnego katalizatora na godzinę.

Sposób prowadzi się dodatkowo w obecności co najmniej jednego stacjonarnego złoża katalizatora, korzystnie tlenkowego i ewentualnie proces prowadzi się dodatkowo

w obecności co najmniej jednej warstwy stacjonarnej katalizatora do konwersji tlenku węgla parą wodną.

Przedmiotem wynalazku jest także instalacja do realizacji sposobu termiczno-
5 katalitycznego recyklingu składników polimerowych obejmujących poliolefiny i polistyren oraz przepracowanych olejów silnikowych, w obecności ditlenku węgla, obejmująca reaktor, chłodnicę, pompę obiegową i regenerator, przy czym reaktor zawiera jednowarstwowy, korzystnie tlenkowy, katalizator fluidalny, albo dwuwarstwowy katalizator fluidalny, albo trójwarstwowy katalizator fluidalny, i
10 ewentualnie dodatkowo, co najmniej jeden, korzystnie tlenkowy, katalizator stacjonarny i ewentualnie dodatkowo katalizator stacjonarny do konwersji tlenku węgla parą wodną.

Surowcowy recykling polimerów polega na ich przerobieniu na frakcje ciekłe nadające się do wykorzystania jako paliwa oraz frakcje gazowe, które mogą stanowić
15 ekologiczny surowiec do produkcji energii elektrycznej i/lub substraty do syntez chemicznych. Istota proponowanego sposobu polega na takim przetworzeniu odpadów, aby proces można było prowadzić w dużej skali, w sposób ciągły, w praktycznie bezodpadowej, energooszczędnej technologii, produkując paliwa ciekłe nadające się bez dodatkowej obróbki do wykorzystania jako olej opałowy lub jako dodatek do benzyn
20 oraz gaz do bezpośredniego spalania w turbinie gazowej celem wytworzenia energii elektrycznej, lub gaz syntezowy o wysokiej zawartości wodoru i tlenku węgla np. do produkcji metanolu czy benzyny syntetycznej.

Sposób według wynalazku, polega na jednoczesnym przerobieniu odpadowych
25 poliolefin, polistyrenu i olejów silnikowych, podawanych najkorzystniej w formie stopionej, w stosunkach wagowych we wsadzie: poliolefin-polistyren od 1:1 do 5:1, korzystnie 4:1, zmieszanych ze zużytym olejem silnikowym w wagowych proporcjach o wartościach od 1:0,8 do 1:1,5, korzystnie 1:1. Proces polega na tym, że na sfluidyzowanej produktami procesu lub gazem obojętnym warstwie tlenkowego
30 katalizatora, pozwalającej na ciągłe prowadzenie, w przybliżeniu izotermicznego procesu, eliminując możliwości wystąpienia lokalnych przegrzań, zapewniającej korzystne warunki do permanentnej regeneracji pokrywającego się materiałem węglowym katalizatora, w temperaturach 460-550°C, najkorzystniej 490-520°C,

zachodzi rozkład poliolefin i olejów do rodników węglowodorowych o krótszych łańcuchach, polistyrenu do styrenu i jego pochodnych oraz rekombinacja z nich liniowych węglowodorów nasyconych i cyklicznych węglowodorów alkilowo-aromatycznych.

5

Wykorzystanie powstających w procesie gazowych produktów rozkładu jako gazu nośnego powodującego fluidyzację warstwy katalizatora wydłuża czas zetknięcia reagentów z katalizatorem, powodując powstawanie zwiększonej ilości gazowych węglowodorów C₁-C₄ i wodoru. Dodatek do układu ditlenku węgla i pary wodnej uruchamia dodatkowo konwersję sadzy, metanu i węglowodorów C₂-C₄ oraz reakcję Boudouarda generując zwiększone ilości CO i H₂ kosztem powstającej jednocześnie fazy ciekłej, szczególnie gdy ponad warstwą fluidalną umieszczona zostanie stacjonarna warstwa drugiego stopnia kontaktowania, zawierająca katalizator sprzyjający procesom konwersji do CO i H₂. Jeśli oczekiwanym produktem mają być gazy zawierające jak największą ilość wodoru, a tlenek węgla jest niepożądany, to gazy po wyprowadzeniu z warstwy stacjonarnej drugiego stopnia kontaktowania można poddać konwersji CO parą wodną znanymi metodami, generując dodatkowe ilości H₂.

Sposób termiczno-katalitycznego recyklingu surowcowego, według wynalazku, w przykładzie realizacji, jest odtworzony w ujęciu schematycznym na rysunkach, na których fig. 1 przedstawia schemat blokowy sposobu prowadzonego wyłącznie na sfluidyzowanej warstwie katalizatora, fig. 2 przedstawia schemat blokowy sposobu realizowanego w układzie warstwa fluidalna i warstwa stacjonarna katalizatorów, a fig. 3 schemat blokowy sposobu uzupełniony o proces konwersji CO parą wodną do wodoru.

Przedstawiony na fig. 1, blokowy schemat surowcowego recyklingu, poliolefin, polistyrenu i odpadowego (przepracowanego) oleju silnikowego charakteryzuje się tym, że rozdrobnione w młynie udarowym polimery zmieszane ze zużytym olejem silnikowym, jako stopione surowce (SS), podawane są ciągłym strumieniem o dużej lepkości przez typową wyciarkę ślimakową do tworzyw sztucznych do reaktora 1, ponad warstwę sfluidyzowanego katalizatora 5, w której na powierzchni ziaren ruchomego złoża, w temperaturze rzędu 500°C, następuje rozpad molekuł polimerów na

krótsze rodniki alkilowe i alkilowo-aromatyczne oraz ich rekombinacja do węglowodorów o krótszych łańcuchach, styrenu oraz alkilowych pochodnych benzenu i styrenu (powstają produkty przemiany PP). Zastosowanie strumienia recykulacyjnego (SR) gazowych produktów (PG) procesu przy pomocy wentylatora obiegowego 3 i wykorzystanie ich jako gazu nośnego (GN) dla złoża fluidyzowanego katalizatora wydłuża czas zetknięcia surowców z katalizatorem sprzyjając głębszej destrukcji wprowadzonych cząsteczek, aż do węglowodorów C₁-C₄, a nawet do wydzielenia sadzy włącznie. Przy dodatkowym wprowadzeniu do układu ditlenku węgla i pary wodnej (PW) powstają znaczące ilości wodoru i tlenu węgla w gazie opuszczającym układ, po wykropleniu w zasilanej wodą chłodzącą (WCh) chłodnicy 2 frakcji ciekłych produktów (PC) nadających się do blendowania benzyn czy do wykorzystania jako olej opałowy. Wydzielające się na ziarnach katalizatora frakcje węglowe obniżają jego aktywność, dlatego w trakcie procesu strumień katalizatora stanowiący od 10 do 50% objętości spoczynkowej warstwy na godzinę, korzystnie 25%, poddawany jest ciągłemu wypalaniu w strumieniu powietrza, w regeneratorze 4, gdzie wprowadzany jest katalizator do regeneracji (Kat R) i wyprowadzany katalizator zregenerowany (Kat Reg). Zastosowanie warstwy fluidalnej katalizatora sprzyja tak dobremu zetknięciu ziaren ze strumieniem surowców jak i ciągłej regeneracji złoża w trakcie procesu.

W regeneratorze 4 zapewnia się ciągle dostarczanie powietrza (P) i odprowadzanie gazów spalinowych (GS).

Wszystkie cząstkowe procesy, z jakimi mamy do czynienia w omawianym układzie, są endotermiczne, dlatego reaktor wymaga stałego dostarczania ciepła do prowadzenia procesów przemiany tworzyw. Można do tego wykorzystać ciepło odpadowe z innych procesów, ale także wykorzystać w tym celu spalanie powstających w procesie produktów ciekłych.

Przedstawiony na rysunku, fig. 2, schemat blokowy surowcowego recyklingu poliolefin, polistyrenu i odpadowego oleju silnikowego jest rozszerzeniem sposobu opisanego w powyższym przykładzie realizacji znamienny tym, że w górnym rozszerzeniu rury reaktora 1 usytuowana jest stacjonarna warstwa katalizatora drugiego stopnia kontaktowania 6, wydłużająca dodatkowo czas zetknięcia reagentów z aktywną

fazą katalizatora, przy czym może to być katalizator o innym składzie niż w warstwie fluidalnej 5, np. katalizator niklowo-kobaltowy na tlenku glinu, sprzyjający dodatkowo powstawaniu krótkich węglowodorów C_1-C_4 kosztem dłuższych, o większej liczbie węgla w łańcuchu, tworzących po wykropleniu w chłodnicy 2 produkty ciekłe. Zmianie ulegnie też sposób podawania pary wodnej, której strumień doprowadzany będzie w tym wypadku częściowo na warstwę fluidalną, a częściowo na warstwę stacjonarną lub wyłącznie do strumienia gazowego pomiędzy obiema warstwami.

Sposób organizacji procesu pozwala na dodatkowe rozszerzenie sposobu, zobrazowane na schemacie, fig. 3, znamienne wbudowaniem w konstrukcję reaktora 1 trzeciej, również stacjonarnej warstwy katalizatora 7, przeznaczonego do konwersji CO parą wodną, której dodatkowy strumień można wtryskiwać do gazów reakcyjnych przed trzecim stopniem kontaktowania, który pracując w wysokich temperaturach (katalizator żelazowo-chromowy) lub w niskich (katalizator miedziowy) będzie generował dodatkowe ilości wodoru do gazowych produktów procesu.

Sposób według wynalazku został bliżej wyjaśniony w poniższych przykładach realizacji.

20 Przykład 1

Do ogrzewanego elektrycznie do temperatury $520^{\circ}C$ reaktora o pojemności 750 ml, zbudowanego ze stali kwasoodpornej, zawierającego 500 ml warstwę spoczynkową katalizatora tlenkowego (tlenek glinu aktywowany niklem), który fluidyzowany był strumieniem ditlenku węgla, podano 250 g surowca, składającego się z polipropylenu i polistyrenu w stosunku wagowym 4:1, zmieszanych w równowagowej ilości z olejem silnikowym, w czasie 2 godzin. W wyniku zachodzącego procesu destrukcji otrzymano 87,5 g (35%) produktów gazowych, 135 g (54%) produktów ciekłych oraz 27,5 g (11%) sadzy. Z analizy chromatograficznej wynika, że w produktach gazowych przeważa wodór (55% obj.) i tlenek węgla (17,5% obj.), pozostałe związki to lekkie węglowodory nasycone C_1-C_5 oraz ditlenek węgla. Analiza produktów ciekłych wykazała, że około 50% obj. stanowią węglowodory nasycone C_6-C_{25} i 50% obj. węglowodory aromatyczne, głównie etylobenzen, propylobenzen, styren, ksylen i toluen.

Przykład 2

W reaktorze opisanym w przykładzie 1 umieszczono dodatkowo drugą, stacjonarną warstwę katalizatora niklowego na tlenku glinu, znajdującą się bezpośrednio nad złożem fluidalnym. Proces prowadzony był analogicznie do opisanego w przykładzie 1.

- 5 W wyniku zachodzącego procesu destrukcji otrzymano 125 g (50%) produktów gazowych, 97,5 g (39%) produktów ciekłych oraz 27,5 g (11%) sadzy. Z analizy chromatograficznej wynika, że w produktach gazowych również przeważa wodór (58% obj.) i tlenek węgla (21% obj.), pozostałe związki to także lekkie węglowodory nasycone C₁-C₅ oraz ditlenek węgla. Skład fazy ciekłej nie uległ znaczącej zmianie w
10 porównaniu do pierwszego przykładu.

Przykład 3

Prowadząc proces jak w przykładzie 2, ale na zmienionym katalizatorze, np. kobaltowym na tlenku glinu, uzyskano nieco mniej produktów gazowych (120 g - 48%)
15 i więcej ciekłych (115 g - 46%) oraz prawie o połowę mniej sadzy (15 g - 6%). W produktach gazowych ciągle przeważa wodór (48% obj.) i tlenek węgla (17% obj.), pozostałe produkty gazowe nie ulegają istotnej zmianie. W produktach ciekłych otrzymano 57% obj. węglowodorów aromatycznych, czyli o 7% obj. więcej, w porównaniu do wyników uzyskanych w przykładach 1 i 2.

20

Przykład 4

W reaktorze opisanym w przykładzie 2 umieszczono jeszcze jedną stacjonarną warstwę katalizatora tlenkowego przeznaczonego do konwersji CO parą wodną. Prowadząc proces na dwóch pierwszych warstwach katalizatora w warunkach jak we
25 wcześniejszych przykładach, a na trzeciej warstwie w temperaturze 350°C z dodatkiem pary wodnej, uzyskano w produktach gazowych około 7,5% obj. więcej wodoru, kosztem skonwertowanego tlenku węgla.

Wykaz oznaczeń z fig. 1-3

30

1 – reaktor

2 – chłodnica

3 – wentylator obiegowy

4 – regenerator

- 5 – katalizator fluidalny
- 6 – stacjonarna warstwa katalizatora drugiego stopnia kontaktowania
- 7 – stacjonarna warstwa katalizatora
- PG – produkty gazowe
- 5 WCh – woda chłodząca
- PC – produkty ciekłe
- SR – strumień recyrkulujący
- GN – gaz nośny
- PW – para wodna
- 10 Kat R – katalizator do regeneracji
- Kat Reg - katalizato zregenerowany
- P – powietrze
- GS – gazy spalinowe
- SS – surowce stopione
- 15 PP – produkty przemiany

Literatura

- [1] Belgiorno V., De Feo G., Della Rocca C., Napoli R.M.A. Waste Manag., 23, 1 (2003).
- 20 [2] Aguado J., Serrano D.P., Feedstock Recycling of Plastic Wastes (Ed. J.H.Clarc), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.
- [3] Tukker A., Plastic waste Feedstock Recycling, Chemical recycliog and Icineration, Rapra Review Reports Vol. 3(4), Report 148, Rapra Technology Ltd., Shropshire, United Kingdom, 2002.
- 25 [4] EPA (1995) SITE Technology Capsule, Texaco Gasification Process, Environmental Protection Agency, Office of Research and development, Cincinnati, OH 45268 EPA 540/R-94/515a (<http://www.epa.gov/ORD/SITE/reports/540r94514/540r945a.pdf>).
- 30 [5] Metecan H., Ozkan A.R., Iskr R., Yanik J., Saglam M., Yuskel M., Fuel, 2005, 84, 619.
- [6] Sharrat P.N., Lin H.Y., Ind. Eng. Res., 1997, 36, 5118.

- [7] Aquado L., Serrano D.P., Escola J.M., Garagorri E., Fernandez J.A., Polym. Degrad. Stab., 2000, 69, 11.
- [8] Morodi R.C., Fields R., Dwyer J., J. Anal. Appl. Pyrolysis 1994, 29, 45.
- [9] Schirmer J., Kim J.S., Klemm E., J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2001, 60, 205.
- 5 [10] Zhao W., Hasegawa S., Fujita J., Yoshii F., Sasaki T., Makuuchi K., i inni , Polym, deg. Sta., 1996, 53, 129.
- [11] Cordona S.C., Corma A., Appl. Catal. B: Environ, 2000, 25, 151.
- [12] Mertinkat J., Kirsten A., Predel M., Kaminsky W., J. Anal. Appl. Pyrolysis, 1999, 49, 87.
- 10 [13] Park D.W., Hwang E.Y., Kim J.R., Choi J.K., Kim Y.A., Woo H.C., Polym. Degr. Stab., 1999, 65, 193.
- [14] Garforth A.A., Lin Y.H., Sharrat P.N., Dwyer J., Appl. Catal A: General 1998, 169, 331.
- [15] Karayildirim T., Yanik J., Ucar S., Saglam M., Yuksel M., Fuel Process Technol., 15 2001, 73, 23.
- [16] Ucar S., Karagoz S., Karayildirim T., Yanik J., J. Polym. Deg. Stab., 2002, 75, 161.