

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Państw. SŁUŻBOWY

OPIS PATENTOWY

66153

Patent dodatkowy
do patentu 51286

Zgłoszono: 20.III.1969 (P 132 445)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.VIII. 1972

Kl. 39b⁴,3/04

MKP C08f 3/04

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

Współtwórcy wynalazku: Dominik Nowak, Gerard Bekierz, Józef Gibas,
Edward Grzywa, Maria Sadłowska, Andrzej
Jakubowicz

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia
Śląska (Polska)

Sposób wytwarzania wosku polietylenowego

1 Przedmiotem patentu nr 51286 jest sposób wytwarzania wosku polietylenowego przez termiczną destrukcję polietylenu w temperaturze 380—420°C w czasie 10—30 minut wobec węgla aktywnego. Produkt krakingu schłodzony do temperatury 200—250°C poddaje się filtracji. Proces depolimeryzacji prowadzi się zarówno metodą periodyczną w metalowym ogrzewanym kotle jak i w sposób ciągły na aparaturze, w skład której wchodzi wytłaczarka, podgrzewacz, reaktor oraz chłodnica.

Jakkolwiek sposób według patentu 51286 umożliwia otrzymanie wosków polietylenowych, to techniczne jego stosowanie jest prawie nie do zrealizowania ze względu na nierozwiązalność procesu filtracji. W skali laboratoryjnej rozdział węgla i zanieczyszczeń od wosku przebiegał bez przeszkód. W skali przemysłowej następuje jednak poważne trudności. W temperaturze poniżej 200°C wosk posiada dużą viskozę przez co wymagana jest duża powierzchnia filtracyjna co prowadzi do lokalnego zestania się wosku i zabijania się płótna filtracyjnego, natomiast w wyższych temperaturach naturalne płótna filtracyjne ulegają zwęglaniu a płótna szklane nie zapewniają prawidłowego rozdziału.

Sposób według patentu nr 51286 uniemożliwia pełnego wykorzystania polietylenu odpadowego pochodzącego jako odpady technologiczne w postaci brył czy też odpady z przetwórstwa jako gotowe przedmioty. Wynalazek rozwiązuje jednoznacznie techniczny sposób rozdziału węgla i zanieczyszczeń

2 od wosku jak również umożliwia wykorzystanie różnych odpadów polietylenowych łącznie z surowcem zabarwionym.

W metodzie według wynalazku stopiony wosk polietylenowy miesza się z węglem aktywnym w ilości od 5—10% ogrzewanym w mieszalniku. Następnie miesza się całość w temperaturze powyżej 110°C aż do uzyskania jednolicie zdyspergowanego węgla w ciekłym wosku. Po ogrzaniu mieszaniny wosku i węgla do temperatury 250 do 350°C wprowadza się odpady polietylenowe w stosunku wagowym jak 1:1 do wosku.

Dzięki wprowadzaniu odpadów polietylenowych do ciekłej mieszaniny wosku z dyspergowanym węglem proces jest łatwy do prowadzenia pod względem ruchowym. Poprawia się znacznie współczynnik przenikania ciepła głównie dzięki obniżeniu współczynnika lepkości środowiska poddawanej depolimeryzacji. Polietylen w temperaturze topnienia jako ciecz nienewtonowska jest bardzo lepka i wynosi około 300 000 cP dzięki czemu nie można ją transportować tradycyjnymi urządzeniami, mieszać — ze względu na wymagane duże siły poosiowe, jak również nierównomiernie zachodzi kraking na ściankach depolimeryzatora podczas gdy w środku masy polietylen jeszcze nie jest stopiony. Doprowadza to do wydzielania się koksu na ściankach depolimeryzatora.

Proces przebiega w sposób kontrolowany gdy rozpuszczanie brył polietylenu prowadzi się powy-

żej temperatury 250°C w mieszaniu wosku i węgla przy czym ilość wosku do polietylenu powinna wynosić przynajmniej jak 1:1 wag. W temperaturze poniżej 250°C roztwór polietylenu w wosku posiada dużą lepkość. Polietylen rozpuszczony w mieszaniu wosku i węgla aktywnego poddaje się depolimeryzacji w temperaturze 350—420°C przy stałym nadmuchu azotu. Gazy pokrakowe rozdzielane są na produkty ciekłe i gazowe w cyklonie.

Produkt krakingu po schłodzeniu do temperatury 320°C zostaje wprowadzony (w połowie) pod powierzchnię ksyleny, celem sporządzenia około 20%-owego roztworu wosku. Temperatura początkowa ksyleny wynosząca około 18°C po osiągnięciu stężenia około 20% roztworu wosku w ksylenie wynosi 80—90°C. Roztwór w temperaturze około 90°C poddaje się filtracji na znanych urządzeniach jak prasie filtracyjnej. Produkt krakingu można również rozpuścić w innych rozpuszczalnikach organicznych jak benzen, toluen, nafta, solwent-nafta, dekalina, tetralina, czterochlorek węgla, tróchloro-etan, czteroetylen i inne. Filtrat pozbawiony węgla i zaadsorbowanego koksu powstałego w procesie depolimeryzacji poddaje się destylacji odpędowej. Pozbawiony produkt rozpuszczalnika — wosk polietylenowy jest barwy białej lub zabarwiony na kremowo. Do drugiej połowy produktu depolimeryzacji dodaje się węgla aktywnego i prowadzi się ponownie proces depolimeryzacji polietylenu.

Przykład I. 10 kg wosku polietylenowego o temperaturze kroplenia 101° i twardości 4° penetracji i 1,0 kg węgla aktywnego typ ZN-2 załadowano do reaktora o pojemności 50 l ogrzewanego przeponowo elektrycznie. Po osiągnięciu temperatury 125°C włączono mieszadło a po osiągnięciu temperatury 260°C przy nadmuchu na zwierciadło azotu w ilości 2 l/minutę wprowadzono przez zasyp 10 kg jasnego polietylenu odpadowego pochodzącego z wycieków z granulatorów przy produkcji polietylenu wysokociśnieniowego, w postaci nieregularnych brył 0,5—1,0 kg. Szybkość dodawania polietylenu regulowano temperaturą zawartości reaktora, która nie może spaść poniżej 250°C. Zawartość reaktora przy ciągłym mieszaniu ogrzewano do 340°C a następnie temperaturę 400°C osiągnięto w czasie 35 minut. Temperaturę obniżono do 320°C w czasie 30 minut.

Następnie 10 kg produktu po depolimeryzacji wprowadzono przy ciągłym mieszaniu do mieszalnika, który zawierał 40 kg ksyleny pod powierzchnię roztworu. Temperatura roztworu wzrasta z 15°C do 80°C. Roztwór poddano filtracji na żeliwnej ogrzewanej prasie filtracyjnej o wymiarach 200×200 mm na płótnie BT-126. Filtrat poddano destylacji odpędowej. Temperatura końcowa wosku 170°C. Wosk poddano granulacji. Otrzymano produkt barwy białej o temperaturze kroplenia 99°C,

penetracji 4°. Wydajność w przeliczeniu na odpady polietylenowe

90% — wosk

5% — produkty ciekłe

5% — produkty lotne

Przykład II. Do pozostałości w ilości 9 kg z procesu depolimeryzacji z przykładu 1 tj. wosku zmieszanego z węglem dodano 0,5 kg węgla aktywnego i podgrzewano zawartość depolimeryzatora przy ciągłym mieszaniu.

Powyżej temperatury 250°C rozpuszczono 9 kg różnobarwnych odpadów polietylenowych. Dalszy proces prowadzono jak w przykładzie I. Otrzymano produkt biały z odcieniem kremowym o temperaturze kroplenia 100°C i penetracji 4°.

Przykład III. Do 10 kg wosku zmieszanego z węglem po procesie depolimeryzacji z przykładu II dodano 0,5 kg węgla aktywnego i podgrzewając reaktor rozpuszczano 10 kg odpadów polietylenowych. Temperaturę 35°C do 39°C osiągnięto w czasie 20 minut, czas schładzania z 390°C do 320°C wynosił 15 minut. Dalszy proces prowadzono jak w przykładzie I. Otrzymano produkt biały o temperaturze kroplenia 112°C i penetracji 2°.

Przykład IV. Proces prowadzono jak w przykładzie I z tym, że depolimeryzację w zakresie temperatur 350°C—410°C prowadzono w czasie 60 minut, natomiast temperaturę 420°C do 320°C osiągnięto po 80 minutach.

Otrzymany produkt jest biały, o temperaturze kroplenia 85°C, miękki o penetracji 9°. Stanowi doskonały półprodukt do dalszego utlenienia.

Przykład V. Proces prowadzono jak w przykładzie II z tym, że produkt z depolimeryzacji rozpuszczono w dekalinie około 15%, roztwór wosku w temperaturze 90°C poddano filtracji od węgla aktywnego na prasie filtracyjnej. Czysty filtrat poddano destylacji pod ciśnieniem około 100 mm Hg. Po oddestylowaniu dekaliny otrzymano wosk o temperaturze kroplenia 98°C i penetracji 4°.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wosku polietylenowego według patentu nr 51286, przez termiczną destrukcję polietylenu wobec węgla aktywnego, **znamienny tym**, że polietylen rozpuszcza się w temperaturze 250—350°C w mieszaniu wosku polietylenowego ze zdyspergowanym węglem aktywnym, a następnie poddaje depolimeryzacji w temperaturze 350—420°C, po czym produkt rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych, filtruje dla oddzielenia węgla, z filtratu oddziela rozpuszczalnik przez destylację a otrzymany wosk poddaje granulacji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalniki stosuje się benzen, toluen, tetralinę, dekalinę, tróchloroetylen, czterochloroetylen a najkorzystniej ksylen.