

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

292 837

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1995 - 2546**
(22) Přihlášeno: **25.03.1994**
(30) Právo přednosti:
03.04.1993 DE 1993/4311034
(40) Zveřejněno: **13.03.1996**
(Věstník č. 3/1996)
(47) Uděleno: **23.10.2003**
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **17.12.2003**
(Věstník č. 12/2003)
(86) PCT číslo: **PCT/EP94/00954**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 94/022979**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C 10 G 1/00

C 10 G 1/10

(73) Majitel patentu:

**DER GRÜNE PUNKT-DUALES SYSTEM
DEUTSCHLAND AG, Köln, DE;**

(72) Původce vynálezu:

**Holighaus Rolf Dr., Haltern, DE;
Niemann Klaus Dr., Oberhausen, DE;
Rupp Martin Dr., Essen, DE;**

(74) Zástupce:

**Guttmann Michal Ing. JUDr., Nad Štolou 12, Praha 7,
17000;**

(54) Název vynálezu:

**Způsob získávání chemických surovin a
kapalných složek paliv ze starých nebo
odpadních polymerních materiálů**

(57) Anotace:

Depolymerace starých nebo odpadních polymerních materiálů se provádí tak, že se surovina depolymerizuje bez přídavku vodíku na čerpatelnou a tekavou fázi, která se rozdělí na plynnou fázi a kondenzát, z plynné fáze se praním oddělí halogenuhlovodíky a kondenzát se podrobí hydrogenaci v kapalně fázi, zplyňování, karbonizaci nebo kombinaci těchto kroků.

CZ 292837 B6

Způsob získávání chemických surovin a kapalných složek paliv ze starých nebo odpadních polymerních materiálů

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu zpracování starých nebo odpadních polymerních materiálů za účelem získání chemických surovin a složek kapalných paliv.

10

Dosavadní stav techniky

Vynález vychází ze způsobu hydrogenačního zpracování materiálu, obsahujícího uhlík, při kterém se vysokovroucí olej polymeru, zejména odpadního polymeru zpracovává v rozmělněné nebo zkapalněné formě a tato směs se zpracuje hydrogenací za přítomnosti vodíku pro získání složek paliv a chemických surovin (srov. DD 254207 A).

Způsob zpracování starých pneumatik, pryže a/nebo jiných umělých hmot na kapalně, plynně a pevné produkty depolymeračních zpracování v rozpouštědle za zvýšeného tlaku a zvýšené teploty je popsán v DE-A-2530229. Zejména by neměly při tomto způsobu do atmosféry odcházet žádné škodlivé látky jako SO_2 , saze a podobné látky. Například staré pneumatiky se po rozmělnění a smísení s recyklačním olejem z hydrogenačního produktu zavádějí do hydrogenačního reaktoru za adice vodíku při tlaku vodíku 150 bar a teplotě 450 °C za přítomnosti látek, katalyzujících štěpnou a hydrogenační reakci.

25

V DE-A-2205001 je popsán způsob tepelného zpracování odpadů a kaučuku, při kterém se odpady štěpí při teplotách od 250 do 450 °C za přítomnosti pomocné fáze kapalně při reakční teplotě.

Dále je třeba poukázat na práci Ronalda H. Wolka, Michaela C. Chervenaka a Carmine A. Battisty v Rubber Age, červen 1974, strany 27 až 38, týkající se hydrogenace odpadních pneumatik za účelem získání kapalných produktů, vroucích v oblasti benzinu, na bázi uhlovodíků jakož i jako plniv znovu použitelných uhlíkatých sazí.

Dále je znám způsob, při kterém se polymerní odpady, zejména stará pryž, rozpustí ve zbytkových produktech zpracování ropy. Vzniká směs se pak koksuje na koks. Přitom vznikají plynné a kapalně produkty. Posledně uvedené látky jsou po odpovídajících zpracování vhodné jako složky paliv, srov. DD 0144171.

Koncentrace polymeru v surovině pro hydrogenaci se například pohybuje při způsobu podle DD 254207 mezi 0,01 až 20 % hmotn. Společně hydrogenační zpracování těžkých olejů s rozpouštěnými a/nebo suspendovanými polymery je omezeno na způsob hydrogenace, při kterém se hydrogenace provádí v trubkovém reaktoru s nebo bez suspendovaného katalyzátoru. Při použití reaktorů s pevně uspořádanými katalyzátory je použití polymerů možné jen omezeně, zejména tehdy, jestliže se používají polymery, které již ve fázi zahřívání až na asi 420 °C před vstupem do reaktoru depolymerují.

Vyvstává zde úkol vyřešit, aby nebylo nutné se při způsobu zpracování starých umělých hmot omezovat jen na přídavek až 20 % starých umělých hmot k rafinačnímu způsobu konverze těžkých olejů.

50

Dalším problémem je, že při chemickém zpracování odpadních produktů, obsahujících umělé hmoty je současně nutné zpracovávat také umělé hmoty, obsahující chlor. Korozivní halogenovodíky, vznikající při depolymeraci způsobu podle známého stavu techniky, vyžadují zvláštní opatření.

55

Dalším problémem je, že používané staré a odpadní umělé hmoty obsahují v nemalé míře anorganické vedlejší složky jako jsou pigmenty, kovy a plniva, které při některých depolymeracích způsobech popř. při zpracování produktů depolymerace, mohou vést k potížím.

- 5 Je také úkolem předloženého vynálezu nalézt způsob, který toleruje tyto složky. V jedné fázi se zakoncentrovávají a pak se tyto složky mohou zavádět do způsobu zpracování, který je toleruje, zatímco jiné fáze, které jsou prosté těchto anorganických vedlejších složek, se budou zpracovávat s nižšími náklady.
- 10 Další úloha spočívá v to, aby u komplexních a nákladných kroků způsobu jako je nízkoteplotná karbonizace, zplyňování nebo hydrogenace v těžké fázi byla odlehčena průtoková množství a popř. aby byly lépe využity.

15 Podstata vynálezu

Vynález spočívá ve způsobu získávání chemických surovin a kapalných složek paliv ze starých nebo odpadních polymerních materiálů depolymerací, při němž se surovina depolymerizuje bez
20 přidavku vodíku na čerpatelnou a těkavou fázi, která se rozdělí na plynnou fázi a kondenzát, z plynné fáze se praním oddělí halogenuhlovodíky a kondenzát se podrobí hydrogenaci v kapalně fázi, zplyňování, karbonizace nebo kombinace těchto kroků.

Při tomto způsobu se vznikající plynné depolymerační produkty (plyn), vznikající kondenzovatelné depolymerační produkty (kondenzát) a čerpatelné, viskózní depolymerační produkty
25 obsahující těžkou fázi (depolymerizát)) odebírají v oddělených prouděch a kondenzát jakož i depolymerizát se zpracovávají odděleně od sebe. Parametry zpracování se přitom výhodně volí tak, aby vznikal pokud možno vyšší podíl uvedeného kondenzátu.

Výhodná provedení vynálezu jsou popsána ve vedlejších nárocích.

30 Polymerními materiály použitými v předloženém způsobu jsou např. směsné frakce ze sběru odpadů, mezi jinými pomocí Dual Systém Deutschland GmbH (DSD). V těchto směsných frakcích jsou obsaženy např. polyethylen, polypropylen, polyvinylchlorid, polystyren, polymerní směsi jako ABS jakož i polykondenzáty. Použitelná osu také odpady z výroby umělých hmot,
35 průmyslové obalové odpady z umělých hmot, zbytkové, směsné a čisté frakce z průmyslu zpracování umělých hmot, přičemž jejich chemické složení není podstatné pro použití ve způsobu podle vynálezu. Vhodné suroviny jsou také elastomery, technické výrobky z pryže nebo staré pneumatiky ve vhodné rozmělněné formě.

40 Použité staré nebo odpadní umělé hmoty pocházejí například z částí forem, laminátů, sendvičových výrobků, fólií nebo syntetických vláken. Příklady halogenovaných umělých hmot jsou chlorovaný polyethylen (PEC), polyvinylchlorid (PVC), polyvinylidenchlorid (PVDC), chloroprenový kaučuk. Je také ale možno zpracovávat umělé hmoty, obsahující síru, například polysulfony nebo sírovými můstky zesíťené kaučuky jakož i staré pneumatiky, odpadající ve velkých
45 množstvích a které jsou při po předchozím rozmělnění a vytřídění na umělé hmoty a kovové podíly vhodné po depolymeraci a další zpracování pro získání chemických surovin nebo také složek paliv. Sulfidická síra, odpadající při těchto předběžných úpravách nebo při způsobu chemické přeměny pod vodíkem, rovněž odchází tak jako chlorovodík, převážně do odpadního plynu, který se odděluje a vede k následujícímu zhodnocení.

50 Pro předložený způsob jsou jako výchozí staré nebo odpadní umělé hmoty použitelné syntetické umělé hmoty, elastomery, ale i zpracované přírodní látky. Sem spadají vedle již zmíněných polymerizátů zejména termoplastů, které duroplasty a polyadukty jakož i produkty na bázi celulózy jako je buničina a papír. Z nich zhotovené výrobky zahrnují polotovary, jednotlivé součásti,
55 stavení prvky, obaly, skladovací a dopravní kontejnery jakož i spotřební zboží. Pod polotovary

také spadají tabule a desky (vodící desky) jakož i lisované vrstvené desky, které mohou být ještě částečně povrstveny kovem a které mohou, jako ostatní použité produkty, být odděleny po rozmělnění na velikost částic popř. kousků 0,5 až 50 mm, odděleny od kovových, skleněných nebo keramických složek pomocí vhodného třídícího postupu.

5

Uvedené staré a odpadní umělé hmoty obsahují obvykle také anorganické vedlejší složky jako pigmenty, skelná vlákna, plniva jako oxid titaničitý nebo zinečnatý, činidla bránící hoření, tiskové barvy, obsahující pigmenty, saze a také kovy jako například kovový hliník. Uvedené staré a odpadní umělé hmoty, které např. se získají sběrem ve směsích nebo smíšeninách a mají

10

rozdílné složení, mohou obsahovat až do 10, popř. až 20 % hmotn. anorganických vedlejších složek. Obvykle se tyto směsi umělých hmot používají v předloženém způsobu v rozmělněné nebo také předem upravené formě, např. jak granulát nebo chipsy a podobně.

15

Produkty depolymeračního způsobu se v podstatě dělí do tří hlavních produktů:

20

1) Depolymerizát v množství mezi 15 a 85 % hmotn. vztažené na použitou směs umělých hmot, který podle složení a konkrétních požadavků může být rozdělen na jednotlivé proudy produktu zaváděné do hydrogenace v těžké fázi, tlakového zplyňování a/nebo nízkoteplotné karbonizaci (pyrolýze).

25

Jedná se převážně o těžké uhlovodíky, vroucí >480 °C, které obsahují všechny inertní látky, které jsou do procesu vnášeny se starými a odpadními umělými hmotami, jako jsou hliníkové fólie, pigmenty, plniva, skelná vlákna.

30

2) Kondenzát v množství 10 až 80, výhodně 20 až 50 % hmotn., vztaženo na použitou směs umělých hmot, které vře v oblasti mezi 25 °C a 520 °C a může obsahovat až asi 1000 ppm organicky navázaného chloru.

35

Kondenzát je možno např. hydrogenací na pevných obchodně dostupný Co-Mo- nebo Ni-Mo-katalyzátorech převést na vysokovroucí syntetický surový olej (Syncrude) nebo také přímo použít jako uhlovodíky, obsahující základní složku v chemicko-technických nebo obvyklých rafinačních postupech, tolerujících chlor.

40

3) Plyn v množstvích asi 5 až 20 % hmotn. vztaženo na použitou směs umělých hmot, který vedle methanu, ethanu, propanu a butanu může také obsahovat plynné halogenované uhlovodíky jako je hlavní chlorovodík jakož i těkavé, chlor obsahující uhlovodíkové sloučeniny.

45

Chlorovodík je možno vyprat např. vodou z plynného proudu pro získání 30% vodné kyseliny chlorovodíkové. Zbylý plyn se může hydrogenovat hydrogenací v těžké fázi nebo zpracováním s vodíkem zbavit organicky navázaného chloru a např. zavádět do zpracování rafinérského plynu.

50

Jednotlivé proudy produktu, zejména kondenzát, mohou podle svého dalšího zpracovávání ve smyslu opětného zhodnocení surovin, být použity například pro výrobu olefinů v zařízení pro výrobu ethylenu.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že se anorganické vedlejší složky starých popř. odpadních umělých hmot budou zakoncentrovávat v těžké fázi, zatímco tyto složky neobsahující kondenzát může být dále zpracovávány méně nákladným způsobem. Zejména může být optimálním nastavením teplotních a časových parametrů způsobu dosažení toho, že jednak vzniká relativně vyšší podíl kondenzátu a jedna zůstává viskózní depolymerizát těžké fáze za podmínek způsobu čerpatelný. Jako použitelné vodítko přitom může platit, že zvýšení teploty o 10 °C při průměrné časové prodlevě zvýší výtěžek produktů, přecházejících do kapalně fáze o více než 50 %. Závislost na době prodlevy pro dvě typické teploty představuje obr. 3.

Dalšími výhodnými úpravami způsobu přidavkem katalyzátorů, stripování s vodní parou, nízkovroucími nebo uhlovodíky obsahujícími plyny, turbulentním mícháním nebo přečerpáváním se může optimalizovat výtěžek kondenzátu.

- 5 Typickým je pro předložený způsob výtěžek kondenzátu asi 50 % hmotn. a více, vztaženo na celkové množství umělých hmot použitých pro depolymeraci. Tím se výhodně dosáhne značným úspor nákladných způsobových stupňů tlakového zplyňování, hydrogenace v těžké fázi jakož i nízkotepeelné karbonizace (pyrolýzy).
- 10 Teplotní rozsah vhodný pro způsob podle vynálezu pro depolymeraci činí 150 až 470 °C, zvláště vhodný je rozsah od 250 do 450 °C. Doba prodlení může činit 0,1 až 20 h. Obecně se jeví jako dostatečná doba od 1 do 10 h. Tlak je při způsobu podle vynálezu méně kritickou veličinou. Také může být výhodné provádět způsob za sníženého tlaku, např. jestliže musí být těkavé podíly z důvodů daných způsobem odtahovány. Jsou také použitelné relativně vysoké tlaky, které však vyžadují nákladnější zařízení. Obecně se tlak pohybuje v oblasti od 0,001 do 300 bar, zejména 0,1 až 100 bar. Způsob je možno výhodně provádět při normálním tlaku nebo mírně nad ním, např. až asi 2 bar, což významně snižuje nákladnost zařízení. Aby bylo možno depolymerizát plně odplynit a podíl kondenzátu ještě zvýšit, provádí se způsob výhodně při mírném podtlaku až asi o 0,2 bar.
- 20 Depolymerace se může výhodně provádět za přidavku katalyzátoru, například Lewisovy kyseliny jako je chlorid hlinitý, substance tvořící radikály, jako je peroxid nebo sloučeniny kovu, například zeolitu impregnovaného roztokem těžkého kovu.
- 25 Depolymerace se může provádět za podmínek turbulentního proudění, např. pomocí mechanického míchadla, ale také přečerpávání obsahu reaktoru.
- 30 Další výhodná úprava způsobu spočívá v depolymeraci pod inertním plynem, tj. plynem, který se k surovinám a produktům depolymerace chová v podstatě inertně, např. N₂, CO₂, CO nebo uhlovodíky. Způsob může také být prováděn za zavádění stripovacích plynů a stripovacích par, jako je dusík, vodní pára nebo uhlovodíkové plyny.
- 35 Zásadní výhodou způsobu je, že se v tomto způsobovém stupni nemusí používat žádný vodič.
- 40 Jako kapalná pomocná fáze je vhodné rozpouštědlo nebo směs rozpouštědel, například použita organická rozpouštědla, také odpadní rozpouštědla, nekvalitní šarže produktů organických kapalin, staré oleje nebo frakce z rafinace ropy, například vakuový zbytek.
- 45 Přídavek rozpouštědel nebo cizích olejů nebo recirkulovaných vlastních olejů může být ale také vynechán.
- 50 Depolymerace se může provádět v běžném reaktoru, např. kotlovém reaktoru s vnějším oběhem, který je vhodný pro odpovídající parametry způsobu, jako je tlak a teplota, a jehož materiál je odolný vůči popřípadě vznikajícím kyselým složkám jako je chlorovodík. Zejména když se depolymerace provádí za přidavku katalyzátoru, mohou pro ni být vhodné „unit operation“ způsoby, které jsou používány v takzvaném mírném termické krokování těžkých surových olejů nebo zbytkových olejů ze zpracování minerálních olejů, popřípadě je nutno tyto přizpůsobit požadavkům způsobu podle vynálezu. Výhodně jsou tyto stupně uspořádány pro kontinuální zpracování, tj. umělá hmota se kontinuálně převádí do kapalné fáze depolymeračního reaktoru a odebírá se kontinuálně depolymerizát i produkt z hlavy.
- 55 V porovnání s následujícími stupni zpracování nízkotepeelnou karbonizací, hydrogenací v těžké fázi nebo zplyňováním, jsou náklady na zařízení pro depolymeraci nepatrné. Toto zejména platí, jestliže se způsob provádí v blízkosti normálního tlaku, také v oblasti od 0,2 do 2 bar. Také v porovnání s hydrogenačním předchozím zpracováním jsou náklady na zařízení výrazně nižší.

Při optimálním provedení způsobu depolymerace mohou mít následující stupně způsobu až o 50 % a více nižší náklady. Současně vzniká při depolymeraci cíleně vyšší podíl kondenzovatelných uhlovodíků, které je možno zpracovat známými a srovnatelně málo nákladnými způsoby na cenné produkty.

Depolymerizát je po oddělení plynu a kondenzátu jednoduše manipulovatelný, protože je čerpatelný a v této formě představuje dobrý výchozí materiál pro následující výrobní stupně.

Způsobem podle vynálezu se zpracovávají depolymerizát a kondenzát odděleně.

Kondenzovatelné depolymerizační produkty se výhodně podrobí hydrogenační rafinaci na pevně uspořádaném katalyzátoru. Tak může kondenzát být například podroben obvyklému hydrozpracování za použití obchodně dostupných nikl/molybden- nebo kobalt/molybden kontaktů při parciálním tlaku vodíku od 10 do 250 bar a teplotách od 200 do 430 °C. Je přitom účelné v závislosti na složení odpadajícího kondenzátu připojit zábranu pro zachycení stržených částic popela nebo koksotvorných složek. Kontakt je obvykle uspořádán na pevných podložích a směr toku kondenzátu může být od spodku je hlavě hydrogenační kolony, nebo také ve směru opačném. Pro odstranění kyselých složek jako je chlorovodík, sirovodík a podobně je účelné napájení vody, alkalických sloučenin a popř. inhibitorů koroze.

Kondenzovatelné depolymerizační produkty popř. kondenzát mohou být místo běžné hydrogenace podrobeny také hydrogenační rafinaci na pohyblivém katalyzátoru nebo fluidním katalyzátorovém loži.

Kondenzát vznikající při této depolymerizaci představuje po průchodu zařízení pro hydrogenační rafinaci například vhodnou surovinu pro krakování parou.

Kapalný produkt získaný např. v zařízení pro hydrogenační rafinaci se dále zpracovává jako syntetický surový olej (Syncrude) v běžných rafinačních zařízeních pro získání složek paliva nebo jako chemická surovina, například pro výrobu ethylenu v zařízeních pro výrobu ethylenu.

Plynné složky, vystupující ze zařízení pro hydrogenační rafinaci, jsou vhodné například jako přídavek k surovinám pro reformování parou.

V jedné z dalších výhodných forem provedení se alespoň částečně proud depolymerizátu podrobí tlakovému zplyňování.

Jako zařízení pro tlakové zplyňování jsou v zásadě možné všechny proudové zplyňovače (Texaco, Shell, Prenflo), zplyňovače s pevným ložem (Lurgi, Espag) jakož i zplyňovače Ziwi. Zvláště vhodný je způsob tepelného štěpení uhlovodíků kyslíkem jakož i způsobem zplyňování oleje parciální oxidací uhlovodíků prováděných jako plamenová reakce ve spalovací komoře. Reakce probíhá autotermně - ne katalyticky.

Při tlakovém zplyňování vznikající surový plyn složený v podstatě z CO a H₂ může být zpracováván na syntézní plyn nebo být odváděn pro výrobu uhlovodíků.

V dalším výhodném provedení se alespoň část depolymerizátu vede do hydrogenace v těžké fázi. Hydrogenace v těžké fázi je zejména výhodná tam, kde má být z depolymerizátu získán vyšší podíl kapalných uhlovodíků. Popis použití hydrogenace v těžké fázi pro výrobu benzinu popřípadě motorové nafty ze surového oleje je uveden v německém patentovém spise 933826.

Hydrogenace v těžké fázi čerpatelného kapalného viskózního depolymerizátu se například provádí tak, že popř. přimísí zbytek z vakuového zpracování ropy a po kompresi na 300 bar se přidá hydrogenační plyn. Pro předebrátí prochází reakčním prostorem tepelný výměník, ve kterém probíhá tepelná výměna proti proudům produktu, například horký odlučovač produktu z hlavy.

Reakční směs typicky přehřívá na 400 °C se dále zahřívá až na reakční teplotu a potom se zavádí do reaktoru nebo reaktorové kaskády, kde probíhá hydrogenace v těžké fázi.

5 V dále uspořádaném horkém odlučovači probíhá za tlaku proces oddělení složek plyných při reakční teplotě od kapalných a pevných podílů. Posledně uvedené obsahují také anorganické vedlejší složky.

10 Z plyné frakce se nejprve oddělí v odlučovači těžší olejové složky které po uvolnění mohou být podrobeny atmosférické destilaci.

15 Z podílu, který přitom nekondenzuje, se v následujících odlučovacím systému nejprve oddělí procesní plyny, které se zpracují v pračce plynů a zpět vedou jako cirkulační plyn. Zbytkové množství produktů z horkého odlučovače se například po dalším ochlazení uvolní z pracovní vody a zavádí do atmosférické kolony k dalšímu zpracování.

20 Těžký odtah z horkého odlučovače se může výhodně dvoustupňovitě uvolnit a podrobit oddělení zbytkového oleje vakuovou destilací. Zahuštěný zbytek, který obsahuje také anorganické vedlejší složky může být zaváděn v kapalně nebo pevné formě do zařízení pro zplyňování za účelem výroby syntetického plynu.

25 Zbytek, odpadající při hydrogenaci v těžké fázi (zbytek z horkého odlučovače) jakož i při nízkotepele karbonizaci depolymerizátu odpadající polokoks, obsahující vždy anorganické vedlejší složky, mohou být zhodnoceny dalším stupněm tepelného zpracování, přičemž takto získaný zbytek obsahující anorganické vedlejší složky může být dále zpracováván např. za účelem zpětného získání kovů.

30 Získané frakce lehkého a středního oleje z hydrogenace v těžké fázi mohou sloužit jako cenné suroviny pro výrobu paliv nebo surovin pro umělé hmoty jako jsou olefiny nebo aromáty. Pokud by nebyly tyto produkty z hydrogenace v těžké fázi stabilní při skladování, mohou se v předloženém způsobu podrobit zpracování hydrogenační rafinací prováděnému u kondenzátu popř. kondenzovatelných složek.

35 Výhodná forma provedení způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se čerpatelný viskózní depolymerizát po oddělení plyných a kondenzovatelných depolymerizačních produktů jako kapalný produkt rozdělí na proudy zaváděné jak do tlakového zplyňování, tak do hydrogenace v těžké fázi.

40 Podle vynálezu vede rozdělení čerpatelného viskózního depolymerizátu na proud zaváděný do tlakového zplyňování jakož i na proud zaváděný do hydrogenace v těžké fázi a popř. pyrolýzy, ve spojení s odděleným zpracováním kondenzovatelných složek ve stupni hydrogenačního zpracování k výrazně lepšímu využití investic. U zařízení, jak jsou vyvinuta pro tlakové zplyňování pevných paliv nebo k tepelnému štěpení uhlovodíků s kyslíkem popř. u zařízení pro hydrogenaci v těžké fázi materiálů, obsahujících uhlíkaté látky, za vysokého tlaku se jedná o velmi nákladné
45 části zařízení, jejichž průtoková kapacita se využívá optimálně tehdy, když se zbaví výchozích materiálů, které se podle předloženého způsobu z něj oddělí jako kondenzátový proud a podrobí zpracování v hydrogenačním zařízení za mírných pracovních podmínek.

50 Další výhoda vynálezu spočívá v tom, že se z depolymerizátu alespoň jeden částečný proud podrobí nízkotepele karbonizaci za získání plynu z nízkotepele karbonizace, dehtu z nízkotepele karbonizace a polokoksu.

55 Při depolymeraci vznikající plyný popř. ve formě vodného roztoku kondenzovatelný chlorovodíkový plyn může být veden ke zvláštnímu využití ve smyslu látkového zhodnocení. Zbytkové frakce, které nejsou složkami, přecházejícími na plyn a jsou kapalnými produkty kondenzova-

telných depolymeračních produktů a které mohou mezi jiným obsahovat chlororganické sloučeniny jakož i síru a dusík obsahující sloučeniny, se zbavují v průběhu hydrogenace v těžké fázi popř. v ní zabudovaném zpracování zbytku, heteroatomů chloru, síry, dusíku nebo také kyslíku, které se budou oddělovat jako sloučeniny vodíku.

Vzhledem k významnému obsahu halogenu v použitých starých umělých hmotách je výhodné vést vystupující plynné produkty depolymerace k praní, při kterém se zejména vytvořené halogenovodíky oddělí jako vodné halogenovodíkové kyseliny a může tak dojít ke zhodnocení látek.

Popřípadě uvolněné kyselé složky jako halogenovodíky z plynných depolymeračních produktů mohou výhodně být přiváděny do přívodu vodíku nebo vodíkového cirkulačního oběhu hydrogenace v těžké fázi. Totéž platí pro plyn z nízkotepečné karbonizace oddělený při nízkotepečné karbonizaci.

Kombinací depolymerizace, hydrogenační rafinací dříve vyrobených destilátových složek, hydrogenací v těžké fázi, zplyňováním (částečnou oxidací) a/nebo karbonizací depolymerizátu těžké fáze je možno posledně uvedené technologicky zvláště nákladné a komplexní, ale anorganické obsažené látky tolerující stupně zpracování kapacitně odlehčit. Způsob podle vynálezu poskytuje vysoké látkové opětné zhodnocení použitých umělých hmot.

Vhodnou kombinací popsaných stupňů způsobu může být dosaženo prakticky úplné látkové zhodnocení organických uhlíkatých látek obsažených v použitých umělých hmotách. Z větší části se rovněž dokonce realizuje zachování a látkové zhodnocení uhlíkatých popř. uhlovodíkových řetězců obsažených v použitých odpadech umělých hmot. Samotné zbývající anorganické složky mohou být vedeny k opětnému zhodnocení popř. získávání kovů. Mohou také alespoň částečně být v rozemleté formě použity opět jako katalyzátory v hydrogenaci v těžké fázi.

30 Přehled obrázků na výkresech

Způsob podle vynálezu s hlavními částmi depolymeračního zařízení, zařízení pro hydrogenační rafinaci, tlakového zplyňování, hydrogenace v těžké fázi, zařízení pro karbonizaci jako možným provedením znázorněna čárkovaně. Rozdělení příslušných látkových proudů je schematicky znázorněno uvedeným vedením. Vztahové značky na obr. 1 mají následující význam:

- 1 depolymerační reaktor
- 2 zařízení pro hydrogenační rafinaci
- 3 hydrogenace v těžké fázi
- 40 4 zařízení pro zplyňování
- 5 zařízení pro karbonizaci
- 6 stará umělá hmota
- 7 vakuový zbytek
- 8 kyselina chlorovodíková
- 45 9 plyny (methan, ethan, propan, H₂ atd)
- 10 kondenzát
- 11 depolymerizát
- 12 plyny (methan, ethan, propan, H₂S, NH₃, H₂ atd.),
- 13 Syncrude II (např. k zařízení pro olefiny)
- 50 14 syntézní plyn (CO/H₂)

- 15 struska, saze (např. pro opětné získání kovů)
- 16 plyny (methan, ethan, propan, H_2S , NH_3 , H_2 , atd.) (např. k parnímu reformování)
- 17 Syncrude I (např. do rafinerie)
- 18 hydrogenační zbytek (např. pro zplyňovací zařízení)
- 5 19 plyny (např. pro hydrogenaci v těžké fázi)
- 20 dehet (např. pro hydrogenaci v těžké fázi)
- 21 koks (např. pro zplyňovací zařízení)

10 Hmotové schéma pro konfiguraci zařízení podle obr. 1 bude ve smyslu příkladu provedení pro použité výchozí látky uvedeno dále.

15 Odpovídajícím způsobem rozmělněná, popř. promytá a vysušená stará umělá hmota se kontinuálně zavádí do depolymeračního reaktoru, který je opatřen topným, míchacím, tlak udržujícím zařízením, příslušnými přívodními a výpustnými ventily jakož i měřicími a regulačními zařízeními pro kontrolu průběhu.

20 V typické variantě se, vztaženo na celkový reakční produkt, odebírá 50,0 % hmotn. depolymerizátu, 40,0 % hmotn. kondenzátu, 5,0 % hmotn. plynného chlorovodíku a 5,0 % hmotn. jiných plynů. Kondenzát se vede do zařízení pro hydrogenační rafinaci 2, ze kterého se přes hlavu zavádí 35,0 % hmotn. Syncrude do zařízení pro zpracování olefinů, jakož i 5,0 % hmotn. plynných reakčních produktů, které se zavádějí do reformování parou.

25 Z depolymerizátu se zavádí 25,0 % hmotn. do hydrogenace v těžké fázi 3 a 25,0 % hmotn. do zařízení pro zplyňování 4. Do hydrogenace v těžké fázi 3 se ještě zavádí 25,0 % hmotn. vakuového zbytku jako recyklační proud. Odebírá se 10,0 % hmotn. plynných reakčních produktů do reformování parou, 40,0 % hmotn. Syncrude, který se zavádí do zplyňování 4. Reakční produkt ze zařízení pro zplyňování v typickém způsobu provedení sestává až ze 24,0 % hmotn. syntézního plynu a asi 1,0 % hmotn. popelnatých sazí.

30 Podle potřeby může být proud depolymerizátu z reaktoru 1 částečně veden do pyrolýzního popř. karbonizačního zařízení 5 pro získání pyrolýzního koku, karbonizačního dehtu a karbonizačního plynu. Pyrolýzní koks se zavádí do zařízení pro zplyňování, karbonizační koks a karbonizační plyn do hydrogenace v těžké fázi.

35 Anorganické vedlejší složky obsažené v depolymerizátu se v následujícím zpracování ještě dále koncentrují. Jestliže se depolymerizát zavádí do zplyňování, nacházejí se anorganické vedlejší složky následně ve vystupující strusce. Při hydrogenaci v těžké fázi jsou přítomny v hydrogenačním zbytku a při karbonizaci v karbonizačním koku. Jestliže se hydrogenační zbytek a/nebo karbonizační koks zavádějí popřípadě do zplyňování, opouštějí veškeré anorganické vedlejší složky zpracování jako struska ze zplyňování.

40 Na obr. 2 je výhodné uspořádání vstupní části pro staré nebo odpadní umělé hmoty v depolymerizačním zařízení s příslušnou částí pro zpracování pro plynné jakož i kondenzovatelné depolymerizační produkty. Vztahové značky na obr. 2 mají následující význam:

- 45 1 silo pro staré umělé hmoty
- 2 depolymerizační reaktor
- 3 pec
- 4 oběhové čerpadlo
- 50 5 suspenzní čerpadlo
- 6 zásobník suroviny

- 7 vysokotlakové čerpadlo
 8 kondenzátor
 9 promývačka kyseliny chlorovodíkové
 10 plyny
 5 11 čerstvá voda
 12 vodná kyselina chlorovodíková
 13 kondenzát (např. z hydrogenačního zpracování)
 14 vakuový zbytek
 15 15 směs depolymerizátu/vakuového zbytku (např. hydrogenace v těžké fázi)
 20 16 napájecí zařízení

Přes napájecí zařízení 16 se zavádějí staré nebo odpadní umělé hmoty do sila 1 a z něj do reaktoru 2. Zahřívání obsahu reaktoru se provádí přes oběhový systém, sestávající z oběhového čerpadla 4 a pece 3. Přes suspenzní čerpadlo 5 se z tohoto oběhu odebírá proud, který se mísí v zásobníku suroviny 6 s vakuovým zbytkem přiváděným vedením 14 a pak se zavádí pomocí vysokotlakového čerpadla 7 do dalšího zpracování. V reaktoru 2 vznikající plyny a kondenzovatelné složky se zavádějí přes kondenzát 8 a rozdělují. Po projití promývačkou kyseliny chlorovodíkové 9 se vyčištěné plyny 10 vedou k dalšímu použití. Dříve obsažené kyselé podíly se po promytí odstraní jako vodná kyselina chlorovodíková 12. V kondenzátoru 8 oddělený kondenzát se odtud vede k dalšímu použití.

Příklady provedení vynálezu

25 Příklad 1

Depolymerace starých umělých hmot

30 Do míchaného kotlového reaktoru o obsahu 80 m³, který je opatřen oběhovým systémem s kapacitou 150 m³/h, se pneumaticky kontinuálně zavádí 5 t/h směsných aglomerovaných částic umělých hmot o průměrné velikosti 8 mm. U směsi umělých hmot se jedná o materiál, který byl shromážděn ve sběru z domácností v Dual Systems Deutschland a typicky obsahuje 8 % PVC.

35 Směs se depolymerizuje v reaktoru při teplotách mezi 360 °C a 420 °C. Přitom vznikají frakce, jejichž hmotnostní podíl závisí na teplotě reaktoru jak je zřejmé z následující tabulky:

T (°C)	I plyn (% hmotn.)	II kondenzát (% hmotn.)	III depolymerizát (% hmotn.)	IV HCl (% hmotn.)
360	4	13	81	2
380	8	27	62	3
400	11	39	46	4
420	13	47	36	4

40 Proud depolymerizátu III se odebírá kontinuálně a spolu s ropným vakuovým zbytkem ze zařízení pro hydrogenaci v těžké fázi pro další štěpení. Viskozita depolymerizátu je kolem 200 mPas při 175 °C.

V odděleném zařízení se uhlovodíkový kondenzát (proud II) kondenzuje a zavádí do vhodného dalšího zpracování v hydrogenačním zařízení. Plynný chlorovodík (proud IV) se jímá do vody

a vystupuje jako 30% vodná kyselina chlorovodíková. Plynné uhlovodíky (prou I) se vedou ze zařízení pro hydrogenaci v kapalně fázi ke kondicionování.

5 Příklad 2

Dechlorace kondenzátu

10 Kondenzát z depolymerizačního zařízení, který byl získán při teplotě mezi 400 a 420 °C ze směsi umělých hmot (DSD—domácí sběr), se po promytí amoniakálním roztokem zbaví HCl. Potom vykazují Cl—obsah 400 ppm.

15 Takto zpracovaný kondenzát se podrobí katalytického dechloračního procesu v kontinuálně pracujícím zařízení. Přitom se kondenzát nejprve zahustí při 50 bar a pak se rozmíchá do vody, takže se získá poměr plyn/kondenzát 1000 l/kg. Směs se zahřívá a nechá reagovat v reaktoru s pevným ložem na NiMo—katalyzátoru. Po opuštění reaktoru se reakční směs rozloží amoniakalizovanou vodou tak, že vytvořená HCl se plně převede do vodné fáze. Přes uvolnění reakční směsi se provede fázové dělení plyn/kapalina tak, aby plynná a kapalná fáze mohly být odděleny. Kapalná fáze se po uvolnění rozloží na vodnou a organickou fázi.

20 Organická fáze, která představuje více než 90 % hmotn. vloženého kondenzátu, vykazuje v závislosti na zvolených reakčních podmínkách následující obsah Cl (ppm):

teplota (°C)	hmotnostní hodinová rychlost v jednotce objemu WHSV /kg oleje/kg kat./h/		
	0,5	1	2
370	—	<1	3
390	3	<1	<1
410		<1	<1

25 Tyto kvality kondenzátu odpovídají za všech reakčních podmínek vstupním specifikacím rafinerie minerálních olejů a mohou tak být zaváděny k top—destilaci nebo do specifických zařízení pro zpracování (např. krakování s parou).

30

PATENTOVÉ NÁROKY

35 1. Způsob získávání chemických surovin a kapalných složek paliv ze starých nebo odpadních polymerních materiálů depolymerací, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se surovina depolymerizuje bez přídavku vodíku na čerpatelnou a těkavou fázi, která se rozdělí na plynnou fázi a kondenzát, z plynné fáze se praním oddělí halogenuhlovodíky a kondenzát se podrobí hydrogenaci v kapalně fázi, zplyňování, karbonizaci nebo kombinaci těchto kroků.

40

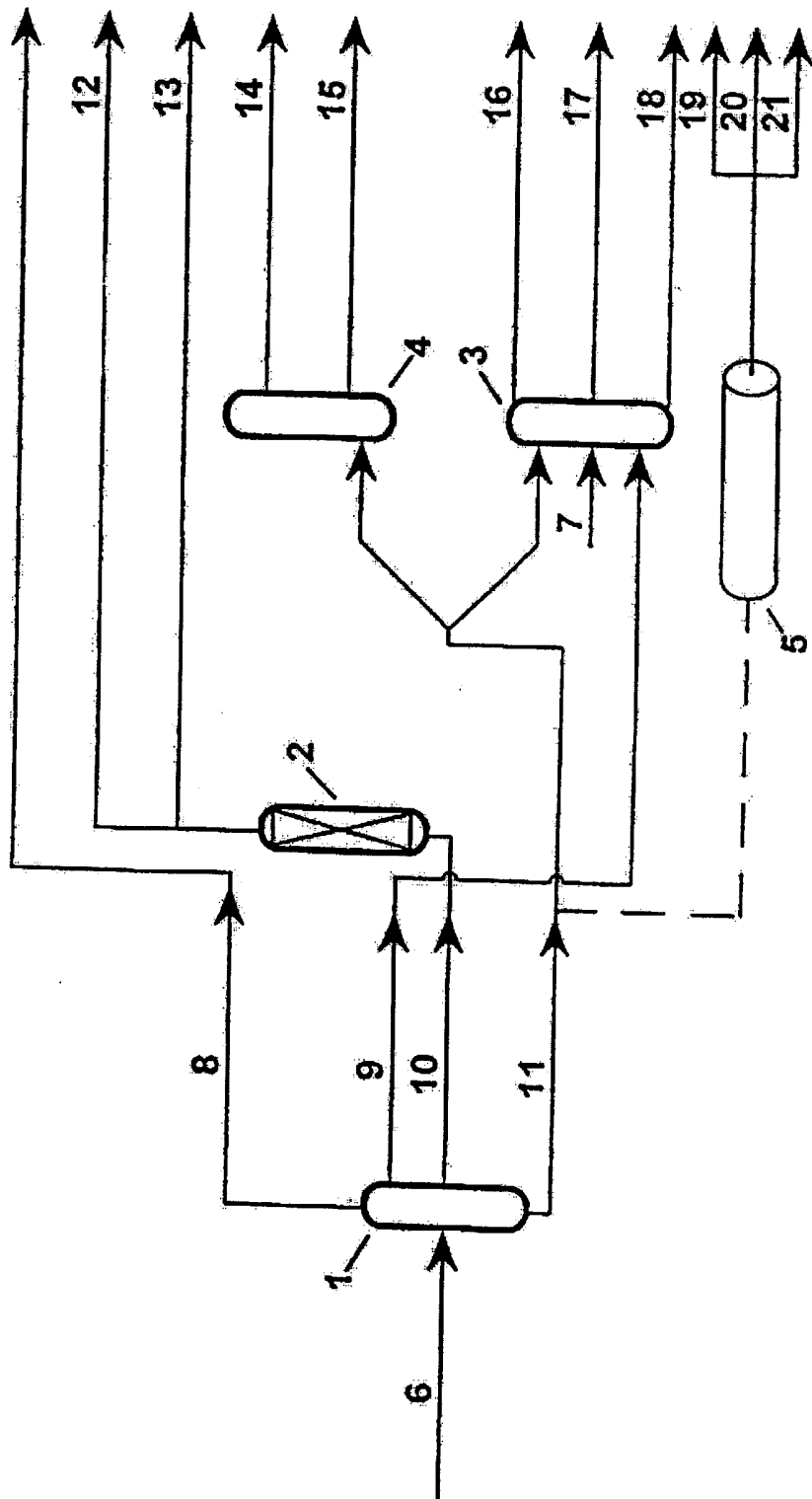
2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se depolymerace provádí za tlaku 0,01 až 300 bar, výhodně 0,1 až 100 bar, zejména 0,2 až 2 bar, při teplotě 150 až 470 °C, výhodně 250 až 450 °C a při době zdržení 0,1 až 10 h, výhodně 0,5 až 5 h a odvádějí se tři dílčí proudy v množstvích 15 až 85,0 % hmotn. depolymerizátu, 10,00 až 80,0 % hmotn. kondenzátu
45 a 5,0 až 20,0 % hmotn. plynné směsi, vztaženo vždy na použitou směs polymerních materiálů.

3. Způsob podle nároků 1 a 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se depolymerace provádí za přítomnosti katalyzátoru.

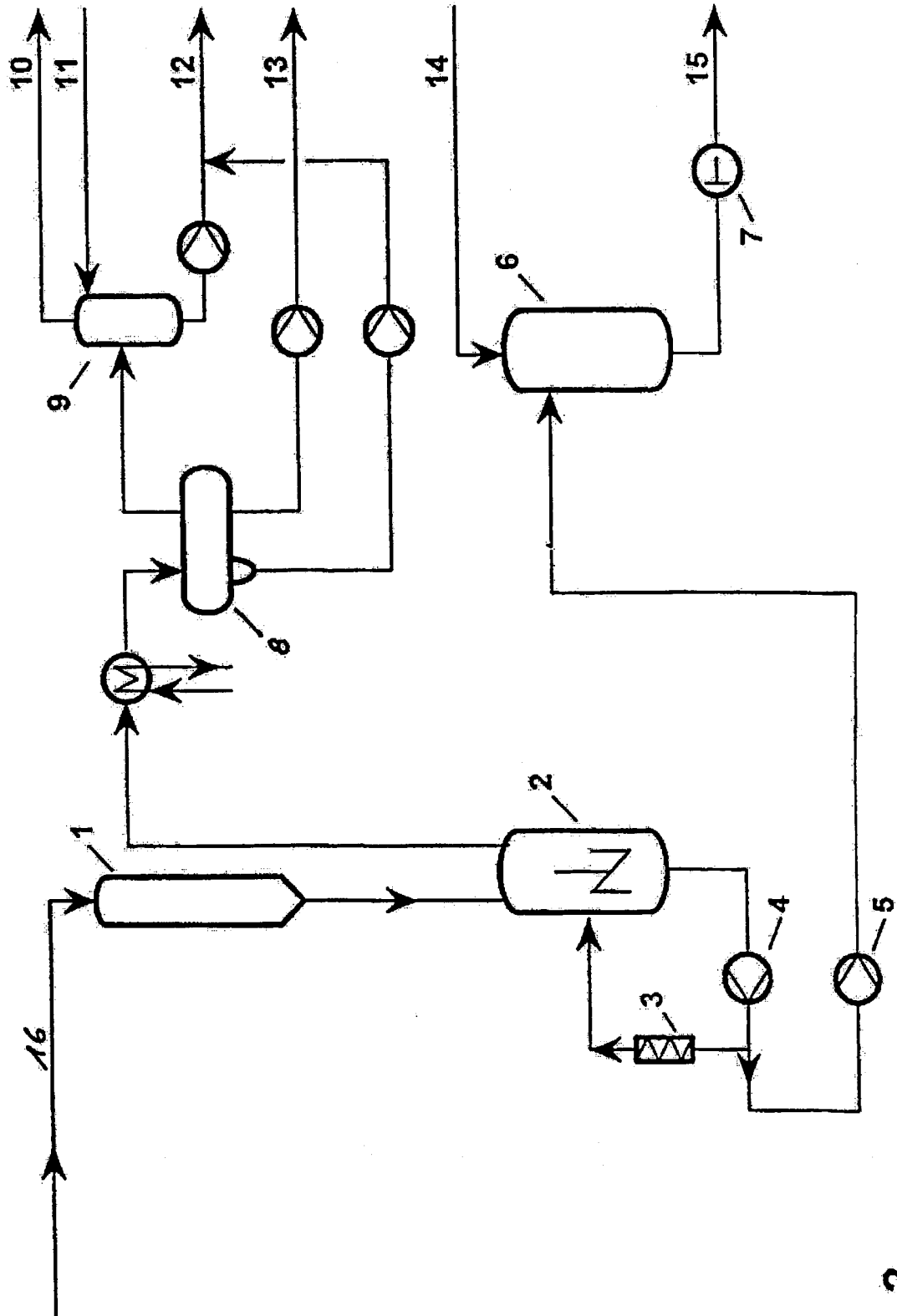
4. Způsob podle alespoň jednoho z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se depolymerace provádí za podmínek turbulentního proudění.
- 5 5. Způsob podle alespoň jednoho z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se depolymerace provádí pod inertním plynem.
6. Způsob podle alespoň jednoho z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se depolymerace provádí za přídavku stripovacího prostředku jako je dusík, vodní pára, plyn, obsahující uhlovodíky nebo jiné nízkovroucí látky.
- 10 7. Způsob podle alespoň jednoho z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se k použitým starým nebo odpadním polymerním materiálům přidává pomocná kapalná fáze.
- 15 8. Způsob podle alespoň jednoho z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se kondenzát podrobí hydrogenační rafinaci na katalyzátoru s pevným ložem.
- 20 9. Způsob podle alespoň jednoho z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se kondenzát podrobí hydrogenační rafinaci na katalyzátoru s pohyblivým ložem nebo s fluidním ložem.
10. Způsob podle alespoň jednoho z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se plynná fáze po praní vede do hydrogenace v kapalně fázi.

25

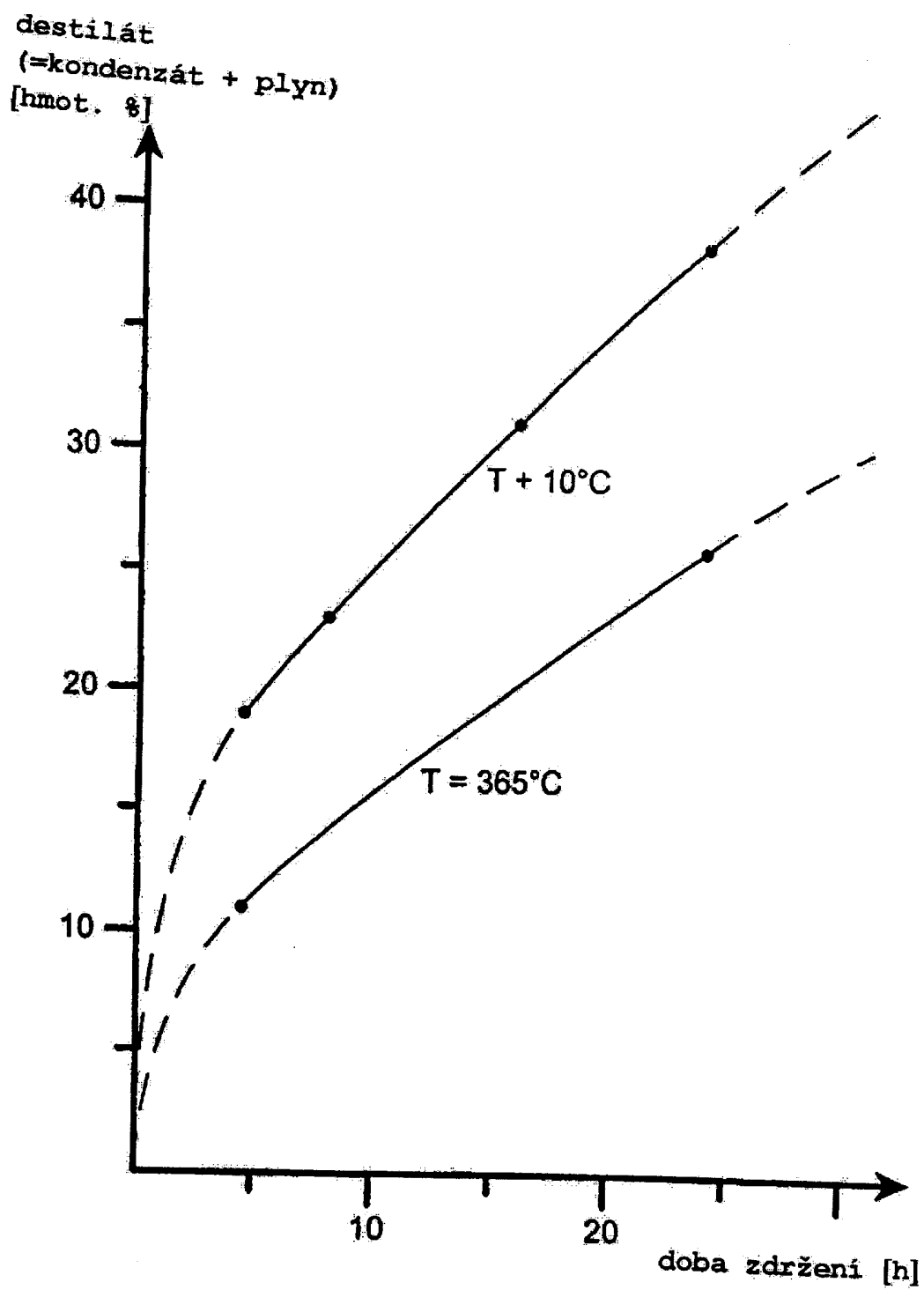
3 výkresy



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3

Konec dokumentu
