

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

36 576

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

B01D 53/34 (2006.01)

B01D 53/68 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2022-40269**

(22) Přihlášeno: **20.09.2022**

(47) Zapsáno: **15.11.2022**

(73) Majitel:
ORLEN UniCRE a.s., Ústí nad Labem, Ústí nad
Labem-centrum, CZ

(72) Původce:
Mgr. Jan Snow, Brozany nad Ohří, CZ
Mgr. Aleš Kašpárek, Chlumec, CZ
Stanislava Stiborová, Ústí nad Labem, Severní
Terasa, CZ

(54) Název užitého vzoru:
**Činidlo na bázi hydrotalcitu pro dechloraci
při procesu pyrolýzy odpadních plastů**

Činidlo na bázi hydrotalcitu pro dechloraci při procesu pyrolýzy odpadních plastů

Oblast techniky

5

Technické řešení se týká tvarovaného hydrotalcitu použitelného pro odstranění organochlorovaných sloučenin a HCl z produktů pyrolýzy odpadních plastů.

10 Dosavadní stav techniky

V souvislosti s narůstajícími nároky na recyklaci je na pyrolýzu plastů v současné době nahlíženo jako na jedno z řešení umožňující recyklovat širokou škálu plastů. Kapalným produkt, který při procesu vzniká, se v mnoha ohledech podobá ropným frakcím a jeho využitím v petrochemickém komplexu lze opětovně získat plasty nejvyšší kvality. Problém představují heteroatomy, z nichž zejména halogeny jako chlór a bróm mohou způsobovat vážné problémy v podobě koroze pyrolýzní jednotky a navazujících technologií. Zároveň halogeny v kapalném produktu katalyzují polymerační reakce, čímž dochází k degradaci produktu.

20 Problematice bylo věnováno hodně pozornosti v odborné literatuře, ze které vyplývá, že pro odstranění chlóru na přijatelnou úroveň jednotek ppm je třeba odstranit anorganicky i organicky vázaný chlór. Za těmito účely byla testována různá činidla, která fungují na principu neutralizačních reakcí s HCl, případně katalyzují eliminační reakce chlorovaných organických látek (*Alan Aitken, R., et al., Dehalogenation of organic halides by flash vacuum pyrolysis over*
25 *magnesium: a versatile synthetic method. Chemical Communications, 1997(13): p. 1163-1164,* také *Egorov, A.M., A.V. Anisimov, and A.V. Tarakanova, Low-temperature dehalogenation of benzyl halides with atomic magnesium in the 3P state. Russian Chemical Bulletin, 1999. 48(1): p. 147-151,* dále *Hawari, J., Regioselectivity of dechlorination: Reductive dechlorination of polychlorobiphenyls by polymethylhydrosiloxane-alkali metal. Journal of Organometallic Chemistry, 1992. 437(1): p. 91-98*). Při experimentech s modelovou směsí plastů bylo zjištěno, že vhodné umístění těchto činidel je mimo pyrolýzní reaktor a také, že přítomnost aditiv jako je CaCO_3 v plastech může zhoršovat účinnost dehalogenačních postupů založených na teplotním režimu pyrolýzy (*Hubáček, J., et al., Dechlorination during pyrolysis of plastics: The potential of stepwise pyrolysis in combination with metal sorbents. Fuel Processing Technology, 2022. 231: p. 107226*). Negativní vliv může také mít přítomnost PET (*Çit, İ., et al., Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE) and PET. Polymer Bulletin, 2010. 64(8): p. 817-834*). V dosud nepublikované studii našeho kolektivu se zhoršená účinnost dehalogenace při pyrolýze odpadních plastů prokázala a poukázala na vyšší nároky na použitá dehalogenační činidla a postupy. Je to dáno tím, že mohou ve větší míře vznikat stabilní halogenované sloučeniny jako např. chlorbenzen,
40 u kterého jsou nároky na jeho dehalogenaci výrazně vyšší než například u alifatických chlorovaných sloučenin (*Jiang, G., et al., Understanding the Dechlorination of Chlorinated Hydrocarbons in the Pyrolysis of Mixed Plastics. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021. 9(4): p. 1576-1589*).

45 V české patentové literatuře nebyl nalezen záznam o řešení podobného problému. Dokumenty zaměřené na dehalogenaci se věnují zejména odstranění polutantů z životního prostředí (CZ 305586 B6, CZ 34117 U1). Patent US 10717936 B2 zabývající se pyrolýzou plastů například zahrnuje použití zeolitů jejichž účinnost jako dehalogenačního činidla nebyla však v odborné literatuře prokázána (*Miskolczi, N., F. Ateş, and N. Borsodi, Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part II: Contaminants, char and pyrolysis oil properties. Bioresource Technology, 2013. 144: p. 370-379*). Naopak, Lopez-Uriónabarrenechea a kol. uvádějí nárůst obsahu Cl v kapalině a také nežádoucí snížení výtěžku kapalného produktu v jejich přítomnosti (*Lopez-Uriónabarrenechea, A., et al., Catalytic stepwise pyrolysis of packaging plastic waste. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012. 96: p. 54-62*). Patent US 10731081 B2 mluví například o použití sorbentu na bázi Ca. Jiné práce na toto téma
55

však naznačují, že v navazujícím stupni patentované technologie může při vyšších teplotách docházet k desorpci Cl (*Scphonrat, N., et al., Ex Situ Catalytic Pyrolysis of a Mixture of Polyvinyl Chloride and Cellulose Using Calcium Oxide for HCl Adsorption and Catalytic Reforming of the Pyrolysis Products. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019. 58(31): p. 13960-13970*) a následnému zvýšení obsahu Cl v kapalném produktu (*Park, K.-B., et al., Production of clean oil with low levels of chlorine and olefins in a continuous two-stage pyrolysis of a mixture of waste low-density polyethylene and polyvinyl chloride. Energy, 2018. 157: p. 402-411; López, A., et al., Dechlorination of fuels in pyrolysis of PVC containing plastic wastes. Fuel Processing Technology, 2011. 92(2): p. 253-260*).

Nevýhodou výše uvedených řešení dechlorace produktů pyrolýzy odpadních plastů je jejich vliv na úbytek kapalného produktu pyrolýzy a změnu v jeho složení. Výše uvedené nevýhody alespoň zčásti odstraňuje tvarovaný hydrotalcit pro odstranění organochlorovaných sloučenin a HCl z produktů pyrolýzy odpadních plastů.

Podstata technického řešení

Činidlo na bázi hydrotalcitu je charakterizováno tím, že obsahuje pouze tvarovaný hydrotalcit bez dalších přísad uspořádaný do tvaru válečků.

Výhodou činidla na bázi hydrotalcitu podle technického řešení je jeho uspořádání do tvarů válečků vzniklých extrudací a obsahujících pouze hydrotalcit bez dalších přísad, díky čemuž lze činidlo umístit v odděleném stupni, dočistit produkty před jejich kondenzací a zvýšit účinnost dehalogenace při minimálním vlivu na složení pyrolyzních produktů, přičemž se toto činidlo vyznačuje stoprocentním obsahem účinné složky hydrotalcitu. Činidlo funguje jako alkalický sorbent HCl a zároveň katalyzuje štěpné reakce C-Cl vazby na chlorovaných uhlovodících.

Příklad uskutečnění technického řešení

Činidlo na bázi hydrotalcitu pro dechloraci při procesu pyrolýzy odpadních plastů má podobu extrudátů o průměru 1 až 2 mm. Jeho jedinou a současně aktivní složkou je hydrotalcit. Dle analýzy metodou rentgenové fluorescenční spektrální analýzy činidlo obsahuje prvky uvedené v tabulce 1 ve formě oxidů.

Tabulka 1: Prvkové složení činidla na bázi hydrotalcitu podle technického řešení

Mg	Al	Ca	Si	Fe	Ru	Cl	Sr
20.1 %	10.8 %	0.540 %	0.135 %	0.04 %	0.034 %	0.029 %	0.022 %

Ve vsádkovém uspořádání pyrolýzy byly provedeny za stejných podmínek dvě série experimentů o třech opakováních (a) bez činidla, (b) s činidlem. Vsádku tvořilo 250 g plastového odpadu vytríděného jako obaly z drogerie. 25 g činidla bylo vloženo na zvláštní lože jako poslední stupeň dehalogenace. Výsledný obsah Cl a složení kapalného produktu je předmětem Tab. 2. Z tabulky 1 vyplývá, že v přítomnosti činidla došlo k průměrnému snížení obsahu Cl v kapalině zhruba o 77 %.

Tabulka 2: Výtěžky a orientační složení kapalných produktů

		bez činidla	s činidlem
výtěžky (hm. %)	kapalina	67,1 ± 1,6	70,2 ± 0,5
	vosk	5,9 ± 2,9	0,0
	plyn	23,9 ± 1,3	26,5 ± 0,8
	PU	3,1 ± 0,2	3,3 ± 0,4
převažující sločeniny (%)	C9=	3,8 ± 0,1	3,5 ± 0,1
	C6=	3,4 ± 0,1	3,1 ± 0,04
	C10=	2,5 ± 0,1	2,5 ± 0,04
	C7=	2,4 ± 0,04	2,2 ± 0,02
	C11=	2,3 ± 0,1	2,2 ± 0,05
	C12=	2,2 ± 0,1	2,1 ± 0,07
alkany (%)		25,7 ± 0,8	27,3 ± 1,3
alkeny + cykloalkany (%)		71,5 ± 0,8	69,9 ± 1,3
aromáty (%)		2,8 ± 0,1	2,9 ± 0,3
finální bod varu (°C)		436 ± 14	420 ± 14
obsah Cl (ppm)		167 ± 10	38 ± 5

5

Průmyslová využitelnost

Činidlo je možné využít při pyrolýze odpadních plastů pro finální dočištění produktů s obsahem Cl před jejich kondenzací.

10

NÁROKY NA OCHRANU

1. Činidlo na bázi hydrotalcitu, **vyznačující se tím**, že obsahuje pouze tvarovaný hlinito-hořečnatý hydrotalcit bez dalších přísad s molárním poměrem Al:Mg v rozmezí 1:1,8 až 1:2,2.