

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2022-487  
(22) Přihlášeno: 21.11.2022  
(40) Zveřejněno: 15.05.2024  
(Věstník č. 20/2024)  
(47) Uděleno: 04.04.2024  
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 15.05.2024  
(Věstník č. 20/2024)

C10G 1/00 (2006.01)  
C10B 53/07 (2006.01)  
C10B 57/14 (2006.01)  
C10B 57/06 (2006.01)  
C08J 11/12 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:  
Rodríguez-Luna Luis et al. Two-step pyrolysis for waste HDPE valorization. Process Safety and Environmental Protection. Institution of Chemical Engineers, květen 2021, 2021, Vol. 149, p. 526 až 536, ISSN 1744-3598; Ki-Bum Park et al. Characteristics of a new type continuous two-stage pyrolysis of waste polyethylene. Energy, leden 2019, 2019, Vol. 166, p. 343 až 351, ISSN 1873-6785.  
JP 2009242485 A; JP S5345302 A; KR 20210150277 A; KR 20020048320 A.

(73) Majitel patentu:  
Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v. v.  
i., Praha 8, Libeň, CZ

(72) Původce:  
doc. RNDr. Pavel Straka, CSc., DrSc., Praha 8,  
Dolní Chabry, CZ  
Ing. Olga Bičáková, Ph.D., Zdiby, Přemyšlení, CZ

(74) Zástupce:  
Ing. Václav Herman, Hlavní 43, 252 43 Průhonice

(54) Název vynálezu:  
**Způsob výroby průmyslového oleje,  
technického parafínu a energetického plynu  
nízkoteplotním štěpením odpadního  
síťovaného polyethylenu definovaným  
ohřevem za přítomnosti katalyzátoru**

(57) Anotace:  
Předkládané řešení poskytuje způsob pro výrobu průmyslového oleje, technického parafínu a energetického plynu tepelným zpracováním odpadního síťovaného polyethylenu za definovaných podmínek a za přítomnosti katalyzátoru, při kterém se kousky, lístky, částice nebo vločky odpadního síťovaného polyethylenu umístí do pyrolýzního reaktoru a poté se provede ohřev rychlostí 5 až 10 °C/min do teploty 400 °C s prodlevou na této teplotě 30 min, načež se ohřev zpomalí na rychlost 1 až 2 °C/min, kterou se vsázka přivede na teplotu 450 °C, na které následuje prodleva 60 min. Vhodný katalyzátor je katalyzátor pro fluidní krakování ropných vakuových destilátů a zbytků, nebo katalyzátor na bázi ruthenia, nebo železa a titanu, nebo niklu. Vzniklé produkty štěpení, tj. plyn, olej a parafin, se průběžně odvádějí a tuhý uhlíkatý pyrolýzní zbytek zůstává v reaktoru.

## Způsob výroby průmyslového oleje, technického parafínu a energetického plynu nízkoteplotním štěpením odpadního síťovaného polyethylenu definovaným ohřevem za přítomnosti katalyzátoru

5

### Oblast techniky

Předložený vynález se týká způsobu výroby průmyslového oleje, technického parafínu a energetického plynu z odpadního síťovaného polyethylenu prováděného nízkoteplotní pyrolýzou do teploty 450 °C za definovaných podmínek a za přítomnosti katalyzátoru.

10

### Dosavadní stav techniky

Běžně známá likvidace odpadu síťovaného polyethylenu (PEX) z jeho výroby, instalace vodovodních rozvodů a kabelů a tepelných zařízení spočívá především ve spalování a skládkování, což nejsou ani vhodné ani účelné způsoby odstraňování odpadu PEX z životního prostředí. Uvažovaný odpad však lze likvidovat účelně, a to přeměnou na produkty s vysokou užitnou hodnotou – průmyslový olej a technický parafin. Dosavadní patentované i nepatentované způsoby zpracování tohoto odpadního materiálu zahrnují mechanické metody, extruzi, chemické způsoby recyklace a tvarování po přehřevu.

15

20

Mechanického zpracování se týká čínský patentový dokument CN 108789950 A (2018), který popisuje zařízení na účinné drcení odpadních PEX trubek pomocí mechanismu s drticími čelistmi, drticími drážkami a otočným nastavovacím zařízením. Další čínský patentový dokument CN 104385485 A (2014) uvádí způsob zpracování odpadu PEX mletím na prášek s obsahem gelu menším než 60 %. Tento produkt může být dále využit pro výrobu plastů. Japonský patentový dokument JP-H 1189670 A (1998), jakož i dokumenty patentové rodiny CA 2968647 A, US 9242874 B1 a EP 1312863 A1 (1998), zpracovává odpadní síťovaný polymerní materiál z kabelů. Ten se nejprve drtí a mele a pak se mechanicky míchá za tepla, nejlépe ve dvoušnekovém extrudéru se speciálním šnekem a teplotním profilem. Zpracováváný odpad se tak vrátí do termoplastického stavu. Materiál se potom granuluje, ochladí a suší a je tak připraven k opětovnému použití samostatně nebo ve směsi s panenským polymerem. Rovněž jej lze dále zpracovat běžnými technikami pro termoplastické materiály. Další japonský patentový dokument JP 2010235702 A (2009) zpracovává odpadní PEX ve směsi s běžným komerčním polyolefinem lisováním za tepla. Směs se lisuje jednoduchým způsobem a lisovaný produkt je trvanlivý, má uspokojivou pevnost i povrchovou úpravu. Čínský užitný vzor CN 210525593 U (2019) popisuje zařízení pro úpravu odpadního PEX obsahující drtič, trychtýř, laminované desky, vypouštěcí otvor a skladovací nádrž. Drcený odpad se postupně pohybuje směrem k vypouštěcímu otvoru do skladovací nádrže, přičemž trychtýř může být vymezen dvěma deskami a odpad tak nemůže být rozptýlen do okolí. Pro úplnost lze uvést norskou patentovou přihlášku WO 1998009997 A1, která chrání způsob degradace plastů, obecněji polymerního materiálu, na kapalné uhlovodíky. Surovina je smíchána s vhodnými pevnými částicemi nebo olejem nebo vodou a je krakována v kladivovém mlýnu s obvodovou rychlostí kladiv 15 až 75 m/s, ve kterém je teplo potřebné pro krakování dodáváno mechanicky; dosáhne se teploty 200 až 500 °C. Rezultující směs se pak podrobí separaci pro získání vzniklého oleje.

25

30

35

40

45

Značnou nevýhodou mechanických metod zpracování je malá účinnost. Drcení a mletí na používaných typech mlýnů je provázáno velkými energetickými ztrátami a jen malá část vložené energie je spotřebována užitečně. V případě zpracování odpadu lisováním za tepla není jasné praktické využití produktu. To je v případě síťovaného polyethylenu významné, protože nároky na prakticky použitelný plastový produkt mohou být značné.

50

Zpracování extruzí referuje čínský patentový dokument CN 105061805 A (2015), který je zaměřen na způsob regenerace uvažovaného odpadu drcením a extruzí při teplotě 240 až 300 °C

55

a tlaku v trysce extrudéru 3 až 20 MPa. Výsledný materiál má údajně velmi dobrou obrobiteľnosť. Japonský patentový dokument JP H04202444 A (1990) popisuje regeneraci odřezků PEX z kabelů extruzí při teplotě 220 až 420 °C použitím protiběžného dvoušnekového extrudéru při míchání taveniny. Výsledný produkt má definovaný index tečení a obsah gelového podílu  
 5 a dobrou tvarovatelnost. Techniku extruze využívá také japonský patentový dokument JP 2001269980 A (2000), který směs odpadních PEX dávkuje do extrudéru při zvyšování teploty a smykové síly, za současného vstříkovaní vysokotlakého plynu do válce extrudéru. Vzniklý materiál je snadno tvarovatelný a neobsahuje gelový podíl. Další japonský patentový dokument využívající extruzi, JP-H 0593099 A (1991), která je založena na hnětení odpadního PEX  
 10 v biaxiálním extrudéru při teplotě 240 až 390 °C a smíšení vzniklého produktu s nízkohustotním polyethylenem. Takto připravený materiál je tepelně odolný a dobře tvarovatelný. Obdobně čínský patent z r. 2018 CN 108638374 A využívá ke zpracování odpadního PEX z kabelů za tepla dvoušnekový extrudér, ale úprava vstupního materiálu se děje nasekáním; výrobní zařízení obsahuje také granulární stroj. Podle japonského patentového dokumentu JP 2000185317 A  
 15 (1998) se vstupní odpad PEX nejprve mele na prášek při nízké teplotě a následně se smíchá s polyolefinem, zejména polyethylenem, v určitém poměru: např. obsah PEX ve směsi je 30 % nebo méně. Směs se zpracovává extrudérem.

Nedostatkem extruze jsou vysoké pořizovací a udržovací náklady na zařízení a snížení hustoty  
 20 vzniklého produktu oproti vstupnímu materiálu. To může způsobovat při praktickém využití produktů problémy.

Chemickou metodu zpracování uvádí německý patentový dokument DE 102012202804 A1 z r. 2012, podle kterého se recyklují částečně síťované polyolefiny selektivním rozpouštěním  
 25 nesesíťovaných složek, což umožňuje získat nesesíťovaný polyethylen z roztoku. Podle dalšího japonského patentového dokumentu JP 2001252636 A (2000), se síťovaný polymerní materiál zahřívá společně s předepsaným kovovým materiálem v indukční peci a následně je vzniklá směs vystavena kontaktní reakci s nadkritickou vodou. Zpracovávaná směs se tak regeneruje na základě štěpení síťovaného polymerního materiálu na nový materiál. Další způsob regenerace  
 30 předem upraveného síťovaného polyethylenu a příslušné zařízení popisuje korejský patentový dokument KR 20120030833 A (2010). Práškový síťovaný polyethylen se vstříkuje na tavný válec a zahřívá se na 330 až 370 °C; po roztavení se zchladí na 100 až 120 °C. Síťovaný polyethylen je tak ve výsledku produkován jakožto běžný polyethylen. Podle japonského patentového dokumentu JP 2002256103 A (2001) se síťovaný polyethylen a síťovaný polypropylen obnovují  
 35 katalytickou reakcí s vodní parou o teplotě 300 až 600 °C, nejlépe 350 až 500 °C, přičemž výsledkem jsou dále využitelné polyolefiny. Směs polyolefinů vzniká také regenerací síťovaného polyethylenu a polypropylenu reakcí uhelného prášku v reakční nádobě s nadkritickou nebo i těsně podkritickou vodou (JP 2001323022 A, 2001). Korejský patentový dokument KR 20170082639 A chrání směs vytvořenou z odpadního PEX z kabelů (obsah gelu 5 až 80 %),  
 40 uhličitánu vápenatého a mastku (steatitu). Odpadní PEX může být ve výsledné směsi obsažen v širokém rozmezí 1 až 50 %. Obdobně patentová přihláška WO 2016102341 A1 popisuje způsob výroby a využití směsi různých druhů polyethylenu s anorganickým minerálním plnivem, přítomným v množství 1 až 50 %. Základním použitým polyethylenem je PEX z kabelů obsahující 5 až 80 % gelu, přídatným materiálem je recyklovaný polyethylen (PE), nebo  
 45 panenský PE, nebo jejich směs. Další patentová přihláška WO 2018085934 A1 uvádí způsob přeměny termoplastického odpadu na uhlovodíkové plynné a kapalné produkty spočívající ve štěpení termoplastu plazmatickou cestou. Termoplast je vystaven degradaci v plazmovému obloukovému zdroji po stanovenou dobu zdržení za vzniku plynného produktu. Ten je pak veden přes alespoň jeden kondenzátor; kapalná frakce, z kondenzovaná z plynného produktu, je pak  
 50 rezultujícím olejovým produktem blíže nespecifikovaných vlastností. Pro úplnost lze uvést i další patentovou přihlášku WO 2021163106 A1, která poskytuje způsob a zařízení pro přeměnu blíže nespecifikovaných odpadních plastů na užitečné produkty chemickou recyklací spočívající v kombinaci pyrolýzního a krakovacího zařízení, přičemž se zavádí proud pyrolýzního plynu do krakovacího zařízení. V krakovacím zařízení pak vznikají olefiny a jiné produkty.

55

Zjevným nedostatkem uvedených metod je, že používají postupy obtížně realizovatelné v praxi, ať už je to rozpouštění PEX, reakce s nadkritickou vodou, což je vysoce agresivní plyn, degradace v plazmě, což je energeticky velmi náročné; další metody poskytují i blíže nespecifikované produkty, takže jejich využití může být ekonomicky velmi rizikové.

5

Zpracování pěnového síťovaného polyolefinického materiálu. Řešení podle patentového dokumentu CN 111169028 A (2020) popisuje způsob recyklace síťovaného polyolefinického pěnového materiálu, který je šetrný k životnímu prostředí. Podle popsaného technického řešení je směs jednodruhového síťovaného polyolefinického pěnového materiálu a kompozitního síťovaného polyolefinického pěnového materiálu ve specifickém poměru podrobena tepelnému předeřevu a následnému tvarovacímu zpracování za vzniku tvarovaného produktu. Výrobní proces je jednoduchý, náklady jsou nízké a výsledný tvarovaný produkt z regenerovaného materiálu má dobrou pevnost v tahu, odolnost proti stárnutí a dobré tepelně izolační vlastnosti.

10

15

Způsobem výroby průmyslového oleje, technického parafinu a energetického plynu nízkoteplotním štěpením odpadního síťovaného polyethylenu se nezabývá žádný z patentů výše uvedeného stavu techniky a nezabývají se jím ani známé vědecké a profesní časopisy, které se soustřeďují na popis struktur tohoto materiálu a štěpení polymerních řetězců a polymerních sítí v obecné rovině. Vytčeným úkolem předkládaného vynálezu je odstranit uvedené nedostatky popsaného stavu techniky a navrhnout jak účinný, tak ekonomicky přiměřený způsob likvidace odpadu síťovaného polyethylenu tepelným štěpením, které umožní jeho prakticky úplné využití.

20

#### Podstata vynálezu

25

Uvedené nedostatky stavu techniky odstraňuje a vytčený úkol řeší způsob výroby průmyslového oleje, technického parafinu a energetického plynu nízkoteplotním štěpením zdrobněného odpadního síťovaného polyethylenu podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se tento materiál vnese do komory (pyrolýzní reaktor), nebo do rotační pece (pyrolýzní reaktor) a za přítomnosti katalyzátoru se tato vsázka zahřívá rychlostí ohřevu 5 až 10 °C/min na teplotu 400 °C s následnou prodlevou alespoň 3 desítek minut na této teplotě. Poté se rychlostí ohřevu 1 až 2 °C/min vsázka ohřeje na konečnou teplotu 450 °C s následnou prodlevou 60 minut na této teplotě. Vzniklé produkty štěpení, tj. plyn, olej a parafin, se během pyrolýzy odvádějí a zachycují. Tuhý uhlíkatý pyrolýzní zbytek zůstává v reaktoru nebo ve sběrné nádobě.

35

Při štěpení struktury odpadního síťovaného polyethylenu za těchto podmínek vzniká hlavně průmyslový olej a technický parafin, vedlejším produktem je energetický plyn. Všechny tyto produkty mají vysokou užitnou hodnotu a jsou dobře využitelné.

40

Podle vynálezu je výhodné, zdrobní-li se odpadní síťovaný polyethylen, pokud je dodán ke zpracování v kusech, například nožovým mlýnem na kousky nejvýše do velikosti 5 až 10 mm v každém rozměru.

45

Zdrobňování je snadné vzhledem k příznivým mechanickým vlastnostem uvažovaného plastu z tohoto hlediska a lze jej provádět na běžných komerčních nožových mlýnech. S výhodou lze však odpadní síťovaný polyethylen tepelně zpracovávat přímo, ve formě kousků, lístků, částic nebo vloček velikosti několika mm, což je častá forma odpadu z výroby.

50

S výhodou lze výše popsanou pomalou pyrolýzu odpadního síťovaného polyethylenu provádět při konečné teplotě 450 °C a s dostatečnou zádrží těkavých produktů pyrolýzy v pyrolýzní zóně reaktoru, přičemž dostatečně dlouhá prodleva na této teplotě podporuje štěpení struktury síťovaného polyethylenu a zvyšuje produkci oleje jako žádoucího, klíčového produktu.

55

S výhodou lze provádět pyrolýzu uvažovaného odpadního síťovaného polyethylenu řízenou pyrolýzou za atmosférického tlaku, není třeba přetlakového režimu.

S výhodou lze odpadní síťovaný polyetylen zpracovat pyrolýzou v přítomnosti katalyzátoru, který zvyšuje účinnost štěpení a snižuje konečnou teplotu pyrolýzy. Zejména jsou to katalyzátory pro fluidní krakování ropných vakuových destilátů a zbytků, nebo katalyzátory na bázi ruthenia, nebo železa a titanu, nebo niklu. Katalyzátor v práškové formě se může rovnoměrně rozptýlit ve vsázce, nebo se může ve formě granulí a/nebo pelet umístit mimo vsázku do odvodní cesty těkavých produktů pyrolýzy.

Přínosem předloženého vynálezu je efektivní využití odpadu síťovaného polyethylenu k výrobě produktů s vysokou užitnou hodnotou, komerčně dobře využitelných, jmenovitě průmyslového oleje a parafínu. Popsaným zpracováním vzniká i energetický plyn s vysokou výhřevností, např. 62 až 66 MJ/m<sup>3</sup>, což jsou podstatně vyšší hodnoty, než je průměrná výhřevnost zemního plynu v ČR, která činí 33,5 MJ/m<sup>3</sup>. Získaný plyn lze tedy použít k zpětnému otápní pyrolýzního reaktoru, nebo pro plynovou turbínu vyrábějící elektrickou energii k odporovému ohřevu pyrolýzního reaktoru, nebo pro výrobu elektrické energie pomocí vysokoúčinných plynových motorů kogenerační jednotky.

Ve vhodném provedení technologie nijak nezatěžuje životní prostředí.

#### Příklad uskutečnění vynálezu

25 kg odpadního síťovaného polyethylenu z výroby trubek bylo pyrolýzováno s rovnoměrně rozptýleným práškovým katalyzátorem pro fluidní krakování ropných vakuových destilátů a zbytků, který byl přítomen v množství 5 % hmotnostních odpadu. Zpracovávaný materiál měl formu drobných lístků o velikosti několika mm. Pyrolýza probíhala za atmosférického tlaku, přičemž v teplotním intervalu 20 až 400 °C byla rychlost ohřevu 5 °C/min, v teplotním intervalu 400 až 450 °C pak 1 °C/min. Prodleva na teplotě 400 °C byla 30 min, prodleva na konečné teplotě 450 °C pak 60 min. Těkavé produkty byly vedeny do chladičí soustavy, tuhý uhlíkatý pyrolýzní zbytek zůstal v reaktoru. Bylo získáno 17,5 kg oleje, 3 kg parafínu, 2,5 kg energetického plynu a rovněž 2 kg tuhého uhlíkatého pyrolýzního zbytku. Ze zpracovávaného odpadu (100 %) tak bylo získáno 70 % oleje, 12 % parafínu, 10 % plynu a 8 % tuhého uhlíkatého pyrolýzního zbytku, využitelného jako čisté tuhé palivo.

#### Průmyslová využitelnost

Vynález je určen k sofistikované likvidaci odpadu síťovaného polyethylenu za vzniku produktů s vysokou užitnou hodnotou – průmyslového oleje a technického parafínu a také energetického plynu pro další využití. Popsaným způsobem lze zpracovávat odpad z výroby trubek a jiných výrobků ze síťovaného polyethylenu, z instalací kabelů, vodovodních sítí, rozvodů sanitní a topenářské vody, stlačeného vzduchu aj.

Praktické zvládnutí technologie podle vynálezu umožňuje smysluplně nahradit spalování či skládkování předmětného plastu nízkoteplotní pyrolýzou se značným výtěžkem oleje, přičemž spotřeba tepla může být pokryta, buď zčásti, nebo zcela, produkovaným plynem s vysokou výhřevností.

Předložená technologie je schůdná, zpracování může být prováděno v pevném loži i v rotační peci, s běžným chlazením těkavých produktů (surového plynu) a běžnými kondenzátory pro jímání rezultujícího oleje či olejových frakcí. Oleje i olejové frakce mají široké využití a jsou využitelné v řadě průmyslových odvětví.

Další velmi významnou a perspektivní oblastí využitelnosti popsaného způsobu zpracování jsou technologie ochrany životního prostředí. Spalování odpadního síťovaného polyethylenu je krajně

- nežádoucí a/nebo zakázané a skládkování znečišťuje okolí do značné míry, protože daný odpad se přirozenou cestou nerozkládá. Popsaná technologie odstraňuje tento odpad z životního prostředí a umožňuje schůdnou cestou jeho likvidaci buď konstrukčně dostupných, nebo využitím stávajících zařízení, jakými jsou pyrolýzní reaktory či komory, rotační pece, plynojemy, 5 plynové turbíny a plynové motory kogenerační jednotek.

## PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob výroby průmyslového oleje, technického parafínu a energetického plynu nízkoteplotním štěpením zdrobněného odpadního síťovaného polyethylenu, **vyznačující se tím**, že se kousky, lístky, částice nebo vločky odpadního síťovaného polyethylenu vnesou do pyrolýzního reaktoru a poté se za přítomnosti katalyzátoru provede ohřev této vsázky rychlostí 5 až 10 °C/min do teploty 400 °C, na této teplotě se setrvá 30 min, načež ohřev pokračuje rychlostí 1 až 2 °C/min, kterou se vsázka přivede na teplotu 450 °C, na které následuje prodleva 60 min, přičemž se vzniklé produkty štěpení, jmenovitě plyn, olej a parafín, průběžně odvádějí.
- 10 2. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že do vsázky odpadního síťovaného polyethylenu se před ohřevem přidá práškový katalyzátor v množství 1 až 5 % hmotnostních odpadního síťovaného polyethylenu a rovnoměrně se v ní rozptýlí.
3. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se katalyzátor ve formě pelet a/nebo granulí umístí do odvodu těkavých produktů.
- 15 4. Způsob výroby podle nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že se jako katalyzátor použije katalyzátor vybraný ze skupiny zahrnující katalyzátor pro fluidní krakování ropných vakuových destilátů a zbytků, katalyzátor na bázi ruthenia, na bázi železe a titanu, nebo katalyzátor na bázi niklu.
- 20 5. Způsob výroby podle nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že se do pyrolýzního reaktoru vnášejí kousky, lístky, částice nebo vločky odpadního síťovaného polyethylenu o velikosti do 10 mm v každém rozměru.
6. Způsob výroby podle nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že se alespoň část vyrobeného energetického plynu přivádí k pyrolýznímu reaktoru, který se jím otápí.