

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 042502

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.02.20

(21) Номер заявки
202190795

(22) Дата подачи заявки
2019.10.23

(51) Int. Cl. C10B 53/07 (2006.01)
C10B 47/26 (2006.01)
C10G 1/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПЛАСТИКОВОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ
ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ И УСТАНОВКА ДЛЯ ЭТОГО СПОСОБА

(31) 102018000009798

(32) 2018.10.25

(33) IT

(43) 2021.06.17

(86) PCT/IB2019/059070

(87) WO 2020/084522 2020.04.30

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ПРОИЛ С.Р.Л. (IT)

(72) Изобретатель:
Рандаццо Филиппо, Навиглио
Антонио (IT)

(74) Представитель:
Носырева Е.Л. (RU)

(56) WO-A2-2010049824
WO-A1-2005028593
DE-A1-3146194

(57) Изобретение относится к способу деполимеризации отходов пластикового материала и к реактору, подходящему для деполимеризации отходов пластиковых материалов в указанном способе.

042502

B1

042502

B1

Настоящее изобретение относится к способу деполимеризации отходов пластикового материала для производства углеводов и установке, подходящей для деполимеризации пластикового материала в указанном способе.

В пределах настоящего изобретения термин "отходы пластикового материала" относится к материалам, которые остаются в качестве остатка после первичного использования и которые по меньшей мере частично содержат полимерные вещества синтетического происхождения, например, произведенные нефтехимической промышленностью, или состоят из этих веществ. Отходы пластиковых материалов могут происходить от городских или промышленных отходов (таких как отходы после обработки или отделки изделий, содержащих пластиковые детали), и они могут иметь однородные или неоднородные химические свойства и могут быть перерабатываемыми или предпочтительно непригодными для дальнейшего использования в обычных способах переработки.

Отходы пластиковых материалов оказывают негативное воздействие на окружающую среду и здоровье живых существ и являются одним из наиболее распространенных источников загрязнения, а также негативно влияют на различные виды деятельности человека, которые в принципе должны быть независимы от системы снабжения пластиковых материалов, такие как рыбная ловля или туризм. Переработка пластиковых материалов, поступающих от бытовых и промышленных потребителей, позволяет повторно вводить по меньшей мере часть этих пластиков в производственный цикл.

Хотя это является желательным, но на деле в ближайшем будущем нереально ожидать быстрого и существенного уменьшения спроса на пластиковый материал, предназначенный для различных применений, и потенциально невозможно, чтобы переработка пластика могла достичь 100%. Механическая переработка пластиковых материалов на самом деле производит вещества с ухудшенными характеристиками, и способ переработки с возрастающей "деградацией" продуктов не может осуществляться *ad infinitum*. Существует предел, после которого в настоящее время может использоваться только энергетическая мощность пластиковых отходов (имеющих низкое качество в конце переработки). Очень важно, чтобы этих отходов также можно было преобразовать в пригодный для использования материал, т.е. чтобы такое использование энергии имело оптимальную продуктивность и чтобы окончательный остаток пластиковых отходов преобразовывался в инертное вещество, занимающее ограниченный объем.

Городские отходы представляют собой смесь разных веществ, которая может изменяться в зависимости от места происхождения и с течением времени. Один из "потоков" городских отходов, в частности, состоит из смеси пластиковых материалов и может включать разные полимеры, включая полиэтилентерефталат (PET), полистирол, поливинилхлорид (PVC), полипропилен (PP), полиэтилен низкой плотности (LDPE) и полиэтилен высокой плотности (HDPE).

На сегодняшний день значительную часть этих пластиковых материалов, в частности, составляющих городские отходы, которые невозможно переработать, и их используют в качестве источника тепловой энергии в энергоемких установках, таких как мусоросжигатели, с очень низкой продуктивностью, утилизируют на свалках или в худшем случае они рассеиваются в окружающей среде, загрязняя сушу и море.

В большинстве стран, особенно в недавнее время, потребность в переработке пластика считают чрезвычайно важной и срочной задачей. Следовательно, появились многочисленные инициативы касательно переработки и извлечения пластиков разных форм и размеров, которые также являются источниками прибыли.

В более развитых странах доля пластика в городских отходах, имеющего остаточную ценность и пригодного для переработки, в основном обрабатывается автоматическими машинами, которые осуществляют механическую переработку и предназначены для извлечения по мере возможности частей пластиковых отходов, имеющих хотя бы минимальную рыночную стоимость. В частности, в Италии большинством пластиковых отходов, поступающих из городских отходов, занимаются CSS (Centri di Selezione Spinta) (центры принудительной сортировки отходов), управляемая консорциумом системы снабжения COREPLA, который является частью более крупного консорциума CONAI Consortium. В настоящее время COREPLA извлекает и перерабатывает около 60% городских пластиковых отходов, которые выбрасывают в стране (в основном состоящих из упаковочного материала). В установках, управляемых COREPLA, извлечение и переработка достигают пределов технических возможностей, поскольку деятельность по извлечению и переработке городских отходов, содержащих пластик, теряет экономическую эффективность после характерного предела в 60%.

Как результат, около 40% исходных городских пластиковых отходов становятся "бесполезными или даже вредными" отходами, предназначенными, как упоминалось выше, например, для ликвидации на свалках или сжигания, например, в мусоросжигателях (в Италии это составляет около 400000 т в год из приблизительно 1000000 т в год пластиковых отходов, получаемых из городских отходов, которые обрабатывает консорциум).

Этот "бесполезный и вредный" материал упрощенным образом для облегчения понимания в настоящем документе назван термином PLASMIX; его средний состав указан в табл. 1.

Таблица 1

Элемент	% общего веса PLASMIX	
	Мин.	Макс.
PET	3,00%	8,00%
PP	25,00%	35,00%
PE	30,00%	45,00%
PVC	1,00%	4,00%
PS	5,00%	15,00%
Металлы	2,00%	5,00%
Бумага и картон	3,00%	5,00%
Другие полимеры	1,00%	5,00%
Влага	1,00%	20,00%

Этот материал не имеет экономической стоимости на рынке и фактически при рассеивании представляет серьезную экологическую проблему, ухудшая территорию, на которой он находится, и уменьшая ее ценность для других целей, таких как туризм.

В большинстве стран мира пластиковые отходы из городских отходов перерабатывают до такой степени, чтобы переработанный материал мог быть затем повторно использован. Менее 10% пластиковых отходов используют в мусоросжигателях, где используется только их теплотворную способность. Однако использование доли пластиковых отходов (или пластиковых отходов как таковых) в качестве топлива для мусоросжигателей имеет очень низкую общую эффективность, учитывая тепло, необходимое для нагревания инертных материалов, загружаемых и впоследствии выгружаемых из мусоросжигателей, или удаления воды из органических потоков, выпускаемых в них, с чрезвычайно высокими затратами (на которые также влияют строгие правила относительно газообразных выбросов, когда они существуют и применяются). Кроме этого, транспортировка отходов в мусоросжигатели по автомобильным дорогам и железным дорогам приводит к транспортным проблемам и износу инфраструктур, помимо затрат и загрязнения, связанных непосредственно с транспортировкой.

Мусоросжигатели вероятно обладали преимуществами в начале промышленного развития, главным образом благодаря уменьшению объемов отходов и нейтрализации потенциально опасных органических отходов, но сейчас являются устаревшими по сравнению с другими технологическими решениями, представляя собой чрезвычайно дорогостоящее технологическое решение и в сравнении с другими решениями даже являются устаревшими.

С другой стороны также было бы преимущественным получить котельное топливо (подобное дизельному топливу), чтобы по меньшей мере частично заменить котельное топливо минерального происхождения, т.е. полученное из нефти.

Преобразование отходов пластиковых материалов, в частности таких, которые больше не поддаются переработке в полезные материалы, такие как смеси подобных углеводородов, и которые могут заменить собой котельное топливо, обладает следующими преимуществами:

экологичность (уменьшается или устраняется рассеивание в окружающую среду бесполезных пластиковых отходов, которые нельзя выбрасывать, а также уменьшается или устраняется влияние выбросов на окружающую среду);

соответствие санитарным нормам (предотвращается потенциальное загрязнение воды и пищи, вызванное распространением пластиковых материалов в окружающей среде);

экономичность (предотвращается утилизация пластиковых материалов и уменьшаются затраты на производство и транспортировку дизельного топлива, помимо создания рабочих мест и получения прибыли от самокупаемой деятельности, т.е. по существу без затрат на покупку сырья, причем эта деятельность является экологически чистой).

Однако технологии, доступные в настоящее время для извлечения отходов пластиковых материалов посредством деполимеризации, в частности термической, имеют в общем неудовлетворительную продуктивность. Составы углеводородных смесей, получаемые современными технологиями, которые непосредственно перерабатывают пластиковые отходы, в действительности требуют дальнейшей обработки

на очистительном предприятии, поскольку они состоят из смесей углеводородов с изменяющимся с течением времени составом и не обладают полной химической стойкостью.

Целью настоящего изобретения является предоставление способа термической деполимеризации отходов пластикового материала, по существу лишенного недостатков вышеописанных способов.

Настоящее изобретение относится к способу термической деполимеризации отходов пластикового материала, при этом указанный способ включает следующие этапы:

i) загрузка смеси, содержащей отходы пластиковых материалов или по существу состоящей из них, в бескислородной атмосфере в систему подачи, содержащую по меньшей мере один шнековый экструдер (1), нагреваемый необязательно за счет прохождения расплавленных солей в подходящем кожухе (1a), расположенном снаружи экструзионной камеры, имеющих такую температуру, благодаря которой материал, выходящий из экструдера, имеет температуру в диапазоне от 150 до 180°C;

ii) загрузка пластикового материала, поступающего из экструдера из предыдущего этапа, непосредственно в по меньшей мере один реактор (2), в котором образована жидкая ванна полимерного материала и происходит деполимеризация с формированием газообразного выходящего продукта, при этом площадь, доступная в реакторе (2) для указанного газообразного выходящего продукта над жидкой ванной, имеет объем, составляющий менее 20% общего объема, предпочтительно менее 15% общего объема реактора, чтобы максимально уменьшить продолжительность пребывания газа, образованного внутри реактора, и указанный реактор (2) нагрет до температуры в диапазоне от приблизительно 300°C до приблизительно 400°C с помощью потока расплавленных солей в кожухе, расположенном снаружи корпуса реактора и соединенном с системой транспортировки, нагрева и хранения расплавленных солей (3), и оснащен шнековым конвейером (6), соединенным с основанием реактора (2) и содержащим разгрузочный конец, расположенный выше уровня жидкой ванны, присутствующей внутри реактора, для устранения твердого остатка, образованного после деполимеризации.

Настоящее изобретение также относится к реактору (2), имеющему цилиндрическое сечение с вертикальной осью, содержащему смеситель (7) с редукторным двигателем, установленным на оси реактора, при этом внутренняя часть указанного реактора (2) содержит нижнюю область, которая может быть использована для формирования полимерной жидкой ванны, и верхнюю область, которая может вмещать газообразный выходящий продукт, полученный от деполимеризации указанной полимерной жидкой ванны и имеющий объем менее 20% общего объема внутренней части реактора (2), предпочтительно менее 15% общего объема реактора, чтобы максимально уменьшить продолжительность пребывания газообразного выходящего продукта, произведенного внутри реактора, шнековый конвейер (6), соединенный с основанием реактора (2) и содержащий разгрузочный конец, расположенный выше уровня полимерной жидкой ванны, находящейся внутри реактора, и кожух (5) для нагрева с помощью расплавленных солей, расположенный снаружи корпуса реактора и соединенный с системой (3) транспортировки, нагрева и хранения расплавленных солей (3).

Настоящее изобретение будет описано ниже со ссылкой на неограничивающие примеры, представленные лишь в целях пояснения, и со ссылками на чертежи, изображающие разные аспекты и варианты осуществления настоящего изобретения.

На прилагаемых чертежах

фиг. 1 показывает общую блок-схему способа согласно настоящему изобретению;

фиг. 2 показывает схему деполимеризационного реактора (2) согласно настоящему изобретению;

фиг. 2a показывает схему скребка, расположенного в деполимеризационном реакторе согласно настоящему изобретению;

фиг. 2b показывает схему деполимеризационного реактора с системой выпуска твердых частиц (6), которая может быть применена в способе согласно настоящему изобретению;

фиг. 3 показывает схему экструдера (1) со шнеком (11), который может быть применен в способе согласно настоящему изобретению;

фиг. 4 показывает схему бункерной системы (4), которая может быть применена в способе согласно настоящему изобретению;

фиг. 5 показывает схему конденсаторов (12), которые могут быть применены в способе согласно настоящему изобретению;

фиг. 6 показывает схему реактора (10) в газообразной фазе (вспомогательной), который может быть применен в способе согласно настоящему изобретению;

фиг. 7 показывает схематичный пример части установки для осуществления способа согласно настоящему изобретению, содержащей детали, указанные на предыдущих фигурах.

Если не указано иное, в пределах объема настоящего изобретения доли в процентах и значения количества компонента в смеси относятся к весу указанного компонента относительно общего веса смеси.

Если не указано иное, в пределах объема настоящего изобретения указание на то, что композиция "содержит" один или более компонентов или веществ означает, что другие компоненты или вещества могут присутствовать в дополнение к таковому (или таковым), конкретно указанному (указанным).

Если не указано иное, в пределах объема настоящего изобретения диапазон значений, указанных для количества, например весового содержания, компонента, включает в себя нижний предел и верхний

предел диапазона. Например, если весовое или объемное содержание компонента А указано как "от Х до Y", где Х и Y являются числовыми значениями, А может представлять собой Х или Y или любое из промежуточных значений.

Если не указано иное, в пределах объема настоящего изобретения выражение "приблизительно" обозначает возможность того, что заданная величина (например температуры или давления) может иметь значения, слегка отклоняющиеся от указанного значения, например, на несколько процентных пунктов в большую или меньшую сторону в зависимости от фактического состава обрабатываемых отходов и готовой смеси углеводородов, которая будет образована. Технология согласно настоящему изобретению является результатом исследований и экспериментов, которые позволили, помимо прочего, идентифицировать способ, в котором основным продуктом преобразования смесей "отходов" пластикового материала является жидкое топливо, подобное промышленному газойлю.

В пределах объема настоящего изобретения смеси углеводородов, сравнимые с дизельным топливом, газOLIном или бензином, традиционно различают по количеству атомов углерода, преобладающих в молекулах, из которых состоят указанные смеси.

Способ согласно настоящему изобретению подходит для других применений, идеально сочетающихся с производством жидких и возможно газообразных углеводородов для использования, например, при производстве этилена, который в контексте полного применения экономики замкнутого цикла может быть повторно использован для производства "чистых" пластиковых материалов.

Пластиковые отходы, которые можно использовать в способе согласно настоящему изобретению, могут иметь разный состав и происхождение. В частности, может использоваться смесь неоднородных пластиковых отходов (в качестве неограничивающего примера, PLASMIX), описанная ранее и производимая на высокоэффективных линиях переработки пластиковой доли собранных городских отходов, а также смесь пластиковых остатков, образуемых при формовании или других промышленных способах.

В действительности авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что можно придать достаточную экономическую ценность "отработанным" пластиковым отходам, которые необходимо удалять после использования и, возможно, после переработки.

Способ согласно настоящему изобретению также может включать этап предварительной обработки, предпочтительно присутствующий, когда состав сырьевого материала, т.е. отходов пластиковых материалов, не позволяет подавать его непосредственно в "горячую" часть способа, основанную на деполимеризации, т.е. на этап ii) способа.

В общем предпочтительно предоставить предварительную обработку в качестве первого этапа полного способа, когда состав подаваемых пластиковых материалов неизвестен или изменяется с течением времени, как в случае когда поступающий материал представляет собой отходы/отбраковку производства, которые обычно имеют различное происхождение и состав. Также в случае пластикового материала, подходящего с точки зрения химии для непосредственной подачи в деполимеризатор, может быть преимущественной упрощенная предварительная обработка, которая в качестве неограничивающего примера может состоять из механической обработки для адаптации и стандартизации размеров подаваемых пластиковых материалов.

В подаваемом материале, особенно если он получен из неконтролируемых отходов (PLASMIX или тому подобных), также могут присутствовать небольшие потоки веществ, не поддающихся деполимеризации в ходе способа согласно настоящему изобретению, которые по этой причине необходимо удалять заранее, если они не используются в других способах переработки отходов. Это, например, металлические материалы, бумага, полимеры, которые при нагревании образуют газы, такие как PET или PVC и полиуретан (каждый из этих полимеров предпочтительно должен присутствовать в количестве менее 3% по весу в отходах пластиковых материалов, подаваемых в реактор способа согласно настоящему изобретению).

Кроме этого, этап предварительной обработки может содержать в качестве неограничивающего примера

- разделение и извлечение частей, поддающихся переработке (стекло, металл, бумага, картон);
- управление параметрами формы;
- уменьшение/контроль влажности;
- устранение химических компонентов, негативно влияющих на этап ii) "горячего" способа.

Этап ii) способа согласно настоящему изобретению представляет собой этап термической деполимеризации, выполняемой при высокой температуре и отсутствии кислорода, сложных полимерных цепей, присутствующих в обрабатываемых отходах пластиковых материалов.

Присутствие кислорода незамедлительно вызвало бы локальное возгорание, длящееся до полного исчерпания горючего вещества. Возможные места поступления кислорода могут привести к локальному нагреванию, не допустимому с точки зрения безопасности.

"Горячая" часть способа относится к отдельной и более сложной системе по сравнению с агрегатами для предварительной обработки, в которой были разработаны и применены самые передовые технологические решения. В этой секции происходит управляемая деполимеризация и применяется специальная технология, обеспечивающая полную автономность, с точки зрения энергопотребления, как в секции

предварительной обработки, так и в секции деполимеризации.

В контексте настоящего изобретения отсутствие или существенное отсутствие кислорода относится к среде, не содержащей кислорода, т.е. возможное количество присутствующего кислорода ниже значений, обнаруживаемых с помощью аналитических технологий, которые могут быть использованы в рассматриваемом случае и которые известны специалистам в данной области.

Количество фактически присутствующего кислорода равно нулю, поскольку кислород, если он присутствует, горит, вызывая локальное воспламенение. Следовательно, не должно быть никаких включений кислорода, поскольку в ином случае местное воспламенение вызывает нежелательный и потенциально опасный локальный перегрев.

Неограничивающий пример состава материала, подаваемого после предварительной обработки в этап ii) способа согласно настоящему изобретению, т.е. в "горячую" фазу, которая представляет собой термическую деполимеризацию, указан в табл. 2 ниже (единица измерения=% по весу).

Таблица 2

Компонент	Мин.	Макс.
PET	0,00%	4,00%
PP и/или PE	75,00%	100,00%
PVC	0,00%	3,00%
PS	0,00%	20,00%
Металлы	0,00%	1,00%
Бумага и картон	0,00%	1,00%
Другие полимеры	0,00%	1,00%
Влага	0,00%	1,00%

Из одного килограмма чистого поступающего полимерного материала можно получить следующий валовой объем (производство было подробно исследовано экспериментальным образом; данные могут изменяться и также зависят от характеристик обрабатываемого материала и режимов управления установкой):

662 г жидкого топлива (подобное дизтопливу, удельный вес <0,85 кг/дм³);

86 г угля (угольного порошка);

170 г легкого жидкого топлива (подобного бензину);

82 г газообразного топлива.

В установке для обработки "пластиковых отходов, не поддающихся дальнейшей переработке" (как в случае с PLASMIX), дополнительные 20-30 г инертного материала могут присутствовать во впускном отверстии и извлечены в виде твердых отходов в зависимости от сырья.

Энергопотребление способа согласно настоящему изобретению (которое в качестве наглядного примера, но не исключения равно 0,26 кВт/ч электроэнергии+0,6 кВт/ч тепловой энергии на каждый килограмм обработанного материала в случае PLASMIX) полностью обеспечивается легкими фракциями углеводородов (видами топлива), полученными в ходе собственно способа, для генерирования электроэнергии и тепловой энергии, в результате чего способ практически не нуждается в каком-либо внешнем источнике энергии.

Основным продуктом способа согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения является жидкое топливо, которое может быть продано в качестве котельного топлива или использовано для функционирования дизель-электрических генераторов с очень высокой эффективностью.

Жидкое топливо (полностью стабильное) можно легко хранить и транспортировать, поскольку оно жидкое при комнатной температуре и благодаря его температуре вспышки затраты на эксплуатацию являются очень низкими.

Другими возможными вариантами использования жидкого топлива, полученного с помощью способа согласно настоящему изобретению и со ссылкой на уже описанное применение, является снабжение судов, таких как флотилии рыболовных судов, или производство солянки для механических транспортных средств (возможно, после смешивания с минеральной солянкой для увеличения ее плотности). Среди многочисленных преимуществ, жидкое топливо, которое может быть получено с помощью способа согласно настоящему изобретению, практически не содержит серы, т.е. содержание серы и/или серных веществ ниже пределов, предписанных для видов топлива, и по существу не содержит некоторых загряз-

няющих веществ, таких как полициклические ароматические углеводороды, присутствующие в солярке минерального происхождения (полученной путем обработки неочищенной нефти).

Способ деполимеризации согласно настоящему изобретению может включать несколько решений, способных гарантировать

возможность подачи в установку неоднородной и "грязной" смеси отходов пластиковых материалов, состав которой характеризуется большим разнообразием полимерных материалов с наличием значительного количества материалов, не относящихся к пластикам, а также твердых элементов (песка, камней, металлов, стекла, древесины и т. д.);

точное управление важными параметрами способа, несмотря на наличие потенциальных загрязняющих элементов, которыми тяжело механически управлять (камни и металлы внутри чувствительных областей в присутствии механических движений).

Способ согласно настоящему изобретению позволяет осуществлять последовательности действий, подходящие для управления и поддержания в пределах узких диапазонов важных параметров, характеризующих готовый продукт, чтобы обеспечить соответствие указанных параметров существующим нормативным требованиям, касающимся углеводородов, таким как эталонный стандарт EN590.

В способе согласно настоящему изобретению деполимеризация в жидкой фазе может происходить в одном или более подобных или идентичных реакторах, соединенных параллельно. Эти реакторы могут иметь вертикальную ось, цилиндрическое сечение, закругленное дно в основании, верхнюю плоскую крышку, размер которой равен всему горизонтальному сечению реактора, применяемую для технического обслуживания собственно реактора. Смеситель в комплекте с редукторным двигателем установлен на оси реактора.

Неоднородную полимерную смесь, из которой состоят отходы пластикового материала, являющиеся сырьем для способа, после нагревания и размягчения в экструдерах с подходящей мощностью на этапе i) способа согласно настоящему изобретению подают в эти реакторы и нагревают до температуры в диапазоне от приблизительно 300°C до приблизительно 400°C. Нагревание такого реактора происходит посредством теплообмена, вызванного потоком расплавленной соли, нагретого до температуры в диапазоне от приблизительно 450°C до приблизительно 550°C и проходящего через кожух, окружающий весь реактор.

Фактический способ деполимеризации происходит вдоль внутренних стенок реактора. Когда полимерные молекулы, которые уже имеют температуру жидкой ванны, приближаются к стенке (имеющей температуру, близкую к температуре расплавленной соли), температура приводит к разрыву их цепей. Когда однорядная цепь имеет такую длину, что ее температура кипения ниже температуры жидкой ванны в этой точке, она меняет фазу, становится газообразной и образует пузырьки, которые отсоединяются от стенки и движутся к поверхности жидкой ванны полимерного материала. Когда они достигают поверхности, они создают поток газа, по существу состоящего из углеводородов с температурой чуть выше температуры жидкой ванны (300-400°C).

Способ деполимеризации производит диапазон углеводородов, которые являются газообразными при рабочей температуре и давлении. Для максимального повышения эффективности способа все углеводороды, произведенные таким образом, используются в последующих применениях.

Способ согласно настоящему изобретению производит тяжелую фракцию выходящих продуктов, здесь и далее обозначенную термином "парафины", состоящую из углеводородов, которые являются газообразными при температуре 430-480°C и атмосферном давлении, но являются твердыми или очень вязкими при комнатной температуре. Эта фракция может быть переработана в деполимеризационном реакторе (реакторах), для того чтобы подвергнуть ее новому циклу управляемого нагревания и затем вызвать дальнейший разрыв полимерных цепей, подходящий для ее дальнейшего преобразования.

Также образуется фракция газообразных выходящих продуктов при атмосферном давлении и температуре 20-30°C вместе с фракцией, по существу состоящей из углеводородов с составом, который варьируется от минимального количества атомов углерода, равного 5 (C5), до максимального количества атомов углерода, равного 16 (C16), которая разделена на один или более потоков в зависимости от целевых смесей углеводородов.

Предпочтительный вариант осуществления способа согласно настоящему изобретению обеспечивает разделение выходящих продуктов из способа деполимеризации, которые превращаются в жидкости при комнатной температуре, на две фракции: фракцию (А), содержащую углеводороды с количеством атомов углерода в диапазоне от 9 до 16, соответствующую дизельному топливу (эталонный стандарт EN590), и фракцию (В), соответствующую бензину. Также образуется фракция (С) углеводородов, которые находятся в газообразном состоянии при температуре в диапазоне от 20 до 30°C и при атмосферном давлении. Эта фракция после очищения и хранения в промежуточном газгольдере, если она не используется для других целей, может быть использована для производства тепловой и электрической энергии для функционирования установки.

Части фракций (А) и/или (В) также могут быть использованы с этой целью.

По меньшей мере одну из газообразной фракции (С) и фракции (В) углеводородов, имеющую количество атомов углерода в диапазоне от 5 до 8, предпочтительно используют полностью или по меньшей

мере частично для производства по меньшей мере части электрической и/или тепловой энергии, требуемой для всего способа.

Весь способ может быть осуществлен в установке, размеры которой делают ее пригодной для преобразования отходов пластикового материала в углеводороды или другое сырье в одном месте. Это устраняет потребность в транспортировке исходного материала, который часто имеет очень низкую плотность и требует нескольких рейсов для перемещения от места сбора к месту обработки, что приводит к высоким затратам на транспортировку.

Способ согласно настоящему изобретению позволяет осуществлять преобразование также непосредственно на месте производства отходов пластикового материала, т.е. неоднородной смеси пластиковых полимеров, загрязненных другими веществами, в один или более углеводородов с характеристиками, совместимыми с международными стандартами, которые регулируют их попадание на рынок без потребности в дополнительных преобразованиях или адаптациях на дальнейших этапах.

Способ согласно настоящему изобретению является достаточно простым для того, чтобы установкой мог управлять персонал, не имеющий специализированной подготовки. Способ управляется полностью автоматически без непосредственного вмешательства какого-либо оператора за исключением операций загрузки сырья и технического обслуживания. Способ также может быть реализован в относительно небольших установках, которые могут быть расположены непосредственно возле места, где образуются или накапливаются перерабатываемые отходы.

Как уже было указано, способ может быть полностью автономным с энергетической точки зрения: в этом случае способ получает как электрическую энергию, так и тепловую энергию из фракций углеводородов, которые производит собственно установка.

Кроме этого, способ согласно настоящему изобретению является чрезвычайно эффективным применительно к

преобразованию масс, определенному как отношение между весом образованных углеводородов (которые можно выставить на продажу, поскольку они соответствуют международным стандартам) и весом полимерного материала, загруженного в способ, причем это отношение в случае потребления энергии на месте может даже превышать 65%; и

преобразованию энергии, равному отношению между энергией, содержащейся в образованных углеводородах, и потенциальной энергией материала, загруженного в способ, причем это отношение близко к 90% в общем выражении и выше 75% в чистом выражении (учитывая потребление энергии на месте).

Потребление энергии на месте относится к использованию углеводородов, образованных в способе, в качестве топлива для производства тепловой и/или электрической энергии для использования в самом способе.

Группа решений обеспечивает постоянную работу способа согласно настоящему изобретению при оптимальных рабочих условиях.

В частности, способ согласно настоящему изобретению выполняют путем точного управления следующими параметрами:

значения и динамика изменения температуры (нагревание, поддержание и уменьшение), которой подвергается материал;

значения и динамика изменения давления, которому подвергается материал;

продолжительность пребывания материала в различных секциях способа; и

состав внутренней атмосферы на различных этапах способа и, следовательно, в различных местах установки, в которой реализован способ.

Для того чтобы управлять рабочими параметрами способа согласно настоящему изобретению и поддерживать их в оптимальных условиях, были реализованы различные инновационные решения.

Способ предоставляет этап подачи в "горячую" секцию способа, включая непрерывную загрузку неоднородной полимерной смеси, полученной из отходов пластиковых материалов, в термические деполимеризационные реакторы. Способ согласно настоящему изобретению обеспечивает нагревание материала в отсутствие кислорода (пиролиза) до тех пор, пока не будут разорваны полимерные цепи.

Указанный этап i) способа согласно настоящему изобретению предпочтительно сначала осуществляют с помощью системы загрузки, обеспечивающей непрерывную загрузку без поступления воздуха, присутствующего в атмосфере внешнего хранилища, отходов пластиковых материалов для их подачи в реакторы. Барьер для атмосферы, потенциально содержащей кислород, может быть получен с помощью группы подручных средств, которые могут быть реализованы последовательно, для получения взаимосодействующего действия.

Точнее, смесь необязательно после отделения материалов, не относящихся к пластикам, и уменьшения размеров загружают в систему (1) подачи деполимеризационного реактора (2) с помощью бункера или двух или более бункеров (4), расположенных последовательно, и кислород, присутствующий в атмосфере поступающего материала, по существу исключен внутри бункера (бункеров).

Подачу отходов пластикового материала в реактор(ы) осуществляют с помощью одного или более экструдеров (1), которые дробят материал, размягчают его и проталкивают вперед к реактору (реакто-

рам), устраняя в направлении загрузочного бункера (4) газ, захваченный в материале.

Нагревание отходов пластикового материала достигается с помощью подходящего источника тепла и происходит на внешней поверхности экструдера (1) предпочтительно путем циркуляции теплового вектора (расплавленных солей) в подходящем кожухе (1a).

В конечной части экструдера (1) установлен клапан, который в случае неисправности перекрывает экструдер и предотвращает попадание внутренней атмосферы реактора в загрузочный бункер, а также попадание атмосферы, присутствующей в загрузочном бункере, в реактор.

Подающий экструдер, обладающий определенной конструкцией, как указано ниже, выполняет последовательность следующих функций:

постоянную загрузку отходов пластиковых материалов в течение продолжительного периода, т.е. загрузку пластиковых смесей, предназначенных для обработки;

нагревание смеси до температуры размягчения без инициирования "растрескивания" нехлорированных полимеров;

сжатие смеси и выброс воздуха, содержащегося в ней, в направлении загрузочного бункера;

формирование движущейся "пробки" из пластикового материала, которая разделяет атмосферу загрузочного бункера от атмосферы реактора (реакторов);

"растрескивание" полимерных фракций, возможно, содержащих хлор, при температуре около 150°C и возможный выброс (дегазация) образованного газа, потенциально содержащего значительную часть хлора и, возможно, присутствующего в подаваемой пластиковой смеси;

формирование подвижной пластиковой пробки, разделяющей область дегазации от атмосферы реактора с небольшим избыточным давлением (20-100 миллибар).

Поступающий пластиковый материал может иметь значения объемной плотности, которые очень сильно различаются: в диапазоне от очень низкой плотности (менее 50 кг/м³) до 900 кг/м³.

Определенная конструкция дозирующего и подающего шнека (11) экструдера и конструкция первой части шнека экструдера гарантируют постоянную подачу материала.

Как изображено на фиг. 3, шнек (11) в начальной области (1b), т.е. области загрузки, предпочтительно имеет конфигурацию, позволяющую ему перемещать намного больший объем относительно основной секции, оснащенной нагревательным кожухом. Эта способность предпочтительно достигается путем использования шнекового вала (11) с уменьшенными размерами по сравнению с диаметром экструдера и/или путем увеличения шага шнека в первой части, т.е. на этапе загрузки экструдера.

После первой подающей части (1b) в последующей части (1c) экструдера, которая транспортирует экструдированные пластиковые материалы непосредственно к реактору (2), вал шнека (11) предпочтительно имеет более широкий диаметр, чем предыдущая секция и/или шнек экструдера имеет уменьшенный шаг, чтобы дробить пластиковые материалы и толкать их вперед, удаляя весь газ, захваченный в пластиковых материалах, назад в направлении подаваемого материала.

Этот газ, поступающий из загрузочного бункера экструдера, необходимо удалить, поскольку он может содержать некоторое количество атмосферного кислорода, несовместимого со способом согласно настоящему изобретению. В последней секции экструдера пластиковый материал нагревают до температуры размягчения и разминают для создания однородной и плотной смеси.

Тепловая энергия, необходимая для нагревания полимерной смеси во время подачи и ее размягчения, частично обеспечивается трением, создаваемым экструдером (1) между собственно смесью и механическими компонентами экструдера и частично с помощью нагревания экструдера, предпочтительно посредством кожуха (1a), в котором циркулируют расплавленные соли. Это нагревательное решение делает экструдер особенно устойчивым к присутствию таких материалов как обломки, камни, металлы и т.д., которые могут присутствовать внутри загружаемого материала, поскольку расстояние между шнеком и стенкой шнека превышает 5 мм.

Цель нагревания экструдера (1) снаружи также заключается в формировании уплотненных и компактных отходов пластикового материала, которые, поступив внутрь основного реактора, не плавают, а сразу же тонут в жидкой ванне. Пластиковые материалы по своей природе имеют очень низкий коэффициент теплопередачи и обычно встречаются в форме смятой пленки. Если подаваемые пластиковые материалы не подвергать надлежащей обработке на этапе i) способа согласно настоящему изобретению, они будут плавать на поверхности жидкой ванны, присутствующей внутри реакторов, и будут очень медленно нагреваться.

В секции экструдера, ближайшей к реактору, в который будет подан материал, шнек (11) спроектирован таким образом, чтобы дополнительно нагревать пластиковый материал до температуры, приблизительно составляющей по меньшей мере 150°C. Минимальная температура определяется температурой размягчения пластиковых материалов. В экструдере, используемом в способе согласно настоящему изобретению, материал нагревают до приблизительно 180°C, т.е. до температуры, которая ниже температуры растрескивания большинства пластиковых полимеров, однако растрескивание должно происходить внутри основных реакторов.

Растрескивание должно происходить с максимальной интенсивностью внутри стенок основного реактора, для того чтобы получить продукт с выраженными характеристиками, приближенными к желае-

мым значениям; следовательно, способ осуществляют таким образом, чтобы получить как можно меньшее растрескивание в подающем экструдере. Полагают, что при 150°C фракция пластика, содержащая хлор, по меньшей мере частично образует газ, высвобождая значительную часть хлора, присутствующего в составе PVC (поливинилхлорида), который может присутствовать в подаваемых отходах пластикового материала. Экструдер (1) в предпочтительном варианте осуществления может выпускать газ, полученный таким образом, через специальный канал дегазации (не изображен на фиг. 3).

В последней секции экструдера (1) плотный, не содержащий газа пластиковый материал, также выполняет роль уплотнения, для того чтобы отделить область дегазации от внутренней атмосферы реактора.

Деполимеризационный реактор для отходов пластиковых материалов, подаваемых экструдером, представляет собой реактор (2) с вертикальной осью, имеющий цилиндрическое сечение, предпочтительно с закругленным дном и/или предпочтительно с верхней плоской крышкой, имеющей такое же горизонтальное сечение, что и реактор, и применяемой для технического обслуживания собственно реактора. Смеситель (7) установлен на оси реактора в комплекте с редукторным двигателем, который может работать, в качестве неограничивающего примера со скоростью 30-40 об/мин.

Неоднородная смесь пластикового материала имеет жидкую форму внутри реактора (2) и поддерживается при температуре в диапазоне от приблизительно 300 до 400°C. Нагревание одного реактора происходит посредством теплопередачи, вызываемой потоком расплавленной соли, нагретой до температуры в диапазоне от 450 до 550°C и циркулирующей по кожуху, имеющему определенную конструкцию, который окружает весь реактор.

Способ деполимеризации происходит в основном вдоль внутренних стенок реактора. В молекулах полимеров в жидкой ванне при приближении к стенке (при температуре, близкой к температуре расплавленной соли) происходит разрыв цепей из-за воздействия температуры (пиролиза). Когда однорядная цепь имеет такую длину, что вещество, соответствующее ей, имеет температуру кипения ниже температуры жидкой ванны в этой точке, при рабочем давлении оно меняет фазу, становится газообразным и образует пузырьки, которые отсоединяются от стенки и движутся к поверхности жидкой ванны полимерного материала.

Эта газообразная фаза, образованная внутри реактора (реакторов), состоит из молекул, вступающих в реакцию друг с другом (путем повторного соединения или перестраивания), в которых происходят дальнейшие разрывы или которые также вступают в реакцию с жидкой фазой. Когда вещества, сформированные таким образом, достигают поверхности, они создают поток газа, по существу состоящего из углеводородов с температурой чуть выше температуры жидкой ванны (300-400°C).

На поток тепла, присутствующий на стенке, влияют

коэффициент теплообмена пластиковой смеси, присутствующей внутри реактора в жидкой форме при 300-400°C;

средние значения толщины слоя пузырьков, образованных на стенке и перемещающихся к поверхности ванны;

значения толщины слоя углерода, образованного на стенке в результате способа деполимеризации, происходящего собственно на стенке;

характеристики металла стенки реактора, которые подходят для обеспечения сохранения представленных механических характеристик в присутствии химически агрессивных веществ;

температура и интенсивность потока жидкой соли, циркулирующей в кожухе реактора;

интенсивность потока пластиковых материалов, вызванного смесителем, который соприкасается с внутренней частью реактора.

Каждый реактор (2) характеризуется

высотой жидкой ванны, которая предпочтительно составляет по меньшей мере 500 мм и которая обеспечивает управление временем прохождения пузырьков через жидкую ванну;

областью над жидкой ванной, имеющей минимальный объем, чтобы максимально уменьшить продолжительность пребывания газа, образованного внутри реактора, поскольку небольшая камера, доступная для газообразной фазы над ванной, сводит к минимуму колебания продолжительности пребывания газа внутри реактора при изменении параметров способа;

подающим экструдером (1), который гарантирует непрерывную загрузку и расположен непосредственно над свободной поверхностью жидкой ванны;

смесителем (7), обеспечивающим регулируемое движение жидкой ванны, содержащейся в реакторе, чтобы

поддержанием однородности жидкой ванны;

способствованию растворению пластиковых материалов, загруженных подающим экструдером;

поддержанием колебания температуры внутри реактора в пределах разницы между одной точкой и другой, составляющей максимум 3°C;

гарантированием постоянного потока полимерной жидкости, соприкасающейся с внутренней стенкой реактора; и

поддержанием слоя углерода, имеющего регулируемую толщину, на внутренней стенке реактора.

Фактически способ деполимеризации обеспечивает высвобождение одного атома углерода для каждой пары разрывов полимерной цепи. Эти атомы углерода зафиксированы в точке, где происходит разрыв и образуют слой углерода вдоль стенки. Смеситель (7) предпочтительно оснащен подходящими скребками (8) с упругой подвижной системой, гарантирующей соскребание слоя углерода, сформированного непрерывным образом на стенке реактора, сохраняя фиксированную регулируемую толщину.

Упругая подвижная система обеспечивает достаточную жесткость скребков, чтобы сохранять путем соскребания слой углерода, имеющий постоянную толщину, но эти скребкигибаются, когда жесткие объекты проскальзывают между скребком и стенкой.

С этой целью скребки (8), соответствующие форме стенки, установлены на опорах, вращающихся вокруг оси, расположенной на расстоянии 10-30 см от стенки реактора. Скребки поддерживаются пружинами (10), которые упираются в стопоры, причем стопоры можно отрегулировать таким образом, чтобы гарантировать желаемое расстояние от стенки.

В присутствии жестких инородных объектов группа скребков может перемещаться от стенки, преодолевая усилие пружин. В случае образования чрезмерного слоя углерода, скребок, установленный на роторе, соскребает уголь, который может образовываться, посредством последовательных проходов до тех пор, пока он не достигнет регулирующего стопора на желаемом расстоянии от стенки. Присутствие жестких объектов может зависеть от того, что пластиковые материалы, загруженные в реактор (реакторы), потенциально загрязнены инородными элементами, которые не подвержены способу деполимеризации (песок, камни, металлы, стекло и т.п.).

Возможную потерю целостности слоя углерода, образованного на внутренней поверхности реактора, впоследствии восстанавливают после продолжения способа деполимеризации. Этот слой углерода может иметь толщину от 0,5 до 20 мм. Толщина слоя углерода, равная 5-6 мм, представляет предпочтительную величину для получения хорошей защиты внутренней стенки реактора.

Реактор (2) согласно настоящему изобретению содержит внешний кожух (5), по которому проходит поток жидких солей, т.е. расплавленных солей, применяемых для обеспечения необходимой подачи тепла в реактор. Подающий контур (3) для подачи расплавленной соли в кожух реактора сконструирован таким образом, что в случае неисправности вся соль падает под действием силы тяжести в накопительный резервуар для расплавленных солей, расположенный под тем же реактором. В частности, при функционировании соль нагнетают снизу в кожух. Группа ребер гарантирует однородное распределение потока расплавленных солей в кожухе и скорость, подходящую для максимального увеличения коэффициента теплообмена. Когда соль достигает уровня чуть выше поверхности жидкости в ванне внутри реактора, она падает во внутреннюю камеру и оттуда под действием силы тяжести транспортируется назад в резервуар для соли.

В предпочтительном варианте осуществления в способе согласно настоящему изобретению расплавленные соли, с помощью которых нагревается реактор (2) и система (1) подачи, содержат или состоят из двойных, тройных, четвертичных солей или их смесей с температурой плавления в диапазоне от приблизительно 100°C до приблизительно 250°C; предпочтительно это расплавленные соли, которые содержат или состоят из смеси нитрата натрия и нитрата калия, еще предпочтительнее в весовом соотношении в диапазоне от 2:3 до 3:2.

В предпочтительном варианте осуществления в способе согласно настоящему изобретению твердые остатки, которые накапливаются в деполимеризационном реакторе (2), транспортируются наружу из реактора (2) по системе выпуска, содержащей шнековый конвейер (6).

Реактор оснащен шнековым конвейером (6), соединенным с основанием реактора (2), и содержит разгрузочный конец, расположенный над уровнем жидкой ванны, присутствующей внутри реактора. Шнек (6) используют для выпуска твердой фракции, которая накапливается в ходе способа внутри реактора. Шнек, подобно реактору, нагревается кожухом с помощью потока расплавленных солей при температуре 450-550°C. Разгрузочный шнек преимущественно позволяет выводить твердые остатки из реактора, с которым он соединен, без потребности в изоляции реактора от других реакторов, работающих параллельно. Возможная необходимость установки отсечных клапанов между реакторами привела бы к проблемам, связанным с безопасностью установки (неправильное закрытие может привести к запиранию камер, избыточному давлению и риску взрыва). Шнек имеет такую конфигурацию, что клапаны, позволяющие выгружать твердый остаток (одновременно гарантируя разделение между внутренней атмосферой реактора и инертной атмосферой системы управления твердым остатком), расположены в области над уровнем жидкой смеси пластиков, присутствующей внутри реактора, чтобы гарантировать его работу при более благоприятных условиях и облегчить техническое обслуживание, поскольку клапаны не загрязняются жидким пластиком. Тот же шнек нагревается с помощью системы, использующей расплавленные соли в качестве теплового вектора.

Способ деполимеризации требует, чтобы большая часть полимерной фракции отходов пластиковых материалов, т.е. матрицы, загруженной в реакторы, эффективно преобразовывалась в газ. Не полимерная фракция и углерод, высвобожденный дроблением полимерных молекул, накапливаются на дне реакторов. Реакторы имеют такой размер, что при обычном начальном составе матрицы PLASMIX, накапливание твердого остатка внутри одного реактора занимает одну треть объема жидкой ванны за период от

4 до 6 дней.

Для того чтобы поддерживать способ согласно настоящему изобретению постоянно активным (при наличии более одного термического деполимеризационного реактора), в управляемых условиях и для получения твердого остатка, который после выгрузки соответствует требованиям к неопасным отходам, был определен способ параллельного управления различными реакторами, который, в свою очередь, позволяет освобождать реакторы от твердого остатка после полного удаления из него углеводородов.

Когда содержание твердых веществ в одном из реакторов равно предельному количеству, загрузку пластикового материала прерывают посредством системы (1) подачи и этап ii) деполимеризации продолжается до тех пор, пока полимерная фракция полностью не превратится в газ.

В предпочтительном варианте осуществления нагревательную систему (3), использующую расплавленную соль, поддерживают постоянно включенной, поскольку реактор соединен со всеми другими активными реакторами и таким образом предотвращается конденсация газа, поступающего из других активных реакторов, в более холодном реакторе. После завершения способа газификации полимерной фракции в опорожняемом реакторе, реактор (2) опорожняют с помощью разгрузочного шнека (6) в комплекте с двумя клапанами на разгрузочном конце. Клапаны открывают поочередно, для того чтобы обеспечить прохождение твердого материала, одновременно предотвращая контакт атмосферы системы, принимающей твердый материал, с атмосферой реактора. После выгрузки желаемого количества твердого материала, выпускную систему (6) блокируют и систему (1) загрузки повторно запускают посредством экструдера. Интенсивностью подачи в активные реакторы управляют таким образом, чтобы получить достаточный общий поток газа на протяжении цикла выгрузки одного реактора.

В свою очередь, разгрузочные шнеки (6) разных реакторов соединены друг с другом посредством шнековых конвейеров. Эти конвейеры перемещают выгружаемый твердый материал, который все еще горячий (450°C-550°C) и способен вступать в бурную реакцию на воздухе (углерод, высвобожденный в ходе реакций деполимеризации, является абсолютно безводным и моментально вступает в реакцию без присутствия огня с кислородом, присутствующим в воздухе) в охлаждающем резервуаре.

Оттуда твердые вещества выгружают во второй резервуар, подходящий для транспортировки твердого остатка, классифицированного как особые неопасные отходы, для его утилизации согласно требованиям, предусмотренным законодательством. Во всей системе транспортировки и хранения, как и в системе погрузки в транспортировочные резервуары для утилизации, поддерживают инертную атмосферу путем непрерывной подачи потока азота.

Как описано выше, в предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения способ согласно настоящему изобретению включает этап подготовки смеси, используемой на этапе i), начиная с отходов пластиковых материалов, посредством этапа предварительной обработки, включающего отделение элементов, содержащих материалы, не относящиеся к пластикам, и при необходимости уменьшение пластиковых материалов до размеров, не превышающих 50×50×4 мм.

В этом варианте осуществления перед их использованием на этапе i) способа согласно настоящему изобретению подаваемые отходы пластиковых материалов предпочтительно подвергают механической обработке, для того чтобы сделать их подходящими для загрузки на этапе деполимеризации (и для соответствующей линии), с помощью одного или более следующих способов:

отделение одного пластикового компонента, составляющего поступающую смесь (материал часто имеет форму прессованных брикетов);

уменьшение размера пластикового материала до размера менее 100×100×4 мм и отделение фракции с размером менее 10×10×10 мм, поскольку она по существу состоит из песка, земли и стекла, т.е. инертных фракций, и не используется в способе деполимеризации;

отделение полимерных фракций, несовместимых со способом (прежде всего PET, PVC), что может быть осуществлено благодаря их плавучести в воде, с помощью линий ручной сортировки или с помощью оптических систем автоматического разделения.

При использовании плавучести в воде выходящий материал может подвергаться дополнительной промывке для удаления бумаги и обработке в центрифуге для удаления большей части воды, используемой при отделении с помощью плавучести и промывки; а также происходит

отделение магнитных и немагнитных металлических фракций;

дальнейшее уменьшение до размера менее 50×50×4 мм; и

высушивание, при котором для оптимизации использования тепловой энергии, необходимой для работы установки и для предотвращения образования кислорода внутри деполимеризационных реакторов, пары, выходящие из нагревателя расплавленных солей, могут быть использованы с подходящим теплообменником типа "пары/воздух" для образования потока горячего воздуха, необходимого для высушивания материала.

В качестве неограничивающего примера материал, предназначенный для деполимеризации, отправляют в деполимеризационный реактор (реакторы) (2) посредством трех подающих бункеров (4), расположенных последовательно, которые соответственно разделены двумя клапанами, открывающимися поочередно. Когда клапан между первым резервуаром и вторым резервуаром открыт, а клапан между

вторым резервуаром и третьим резервуаром закрыт, материал загружается из первого резервуара во второй резервуар. Когда клапан между первым резервуаром и вторым резервуаром закрывают, атмосфера во втором резервуаре заменяется азотом чистотой 99,9% для устранения любых следов кислорода. Когда способ завершен, клапан между вторым резервуаром и третьим резервуаром открывают и материал перемещают в третий резервуар, используемый для непрерывной подачи в реакторы.

В конце операции перемещения материала из второго резервуара в третий резервуар клапан между вторым резервуаром и третьим резервуаром закрывают и поток азота снова вводят во второй резервуар, чтобы устранить любые следы газа, потенциально загрязненного внутренней атмосферой реакторов (смесью углеводородов), перед открыванием клапана между первым резервуаром и вторым резервуаром. Азот вытесняет газ из второго резервуара и этот газ отправляют в факельный столб и обрабатывают согласно требованиям, предусмотренным законодательством.

В предпочтительном варианте осуществления способ согласно настоящему изобретению дополнительно включает

iii) этап деполимеризации в газообразной фазе, на котором газообразный выходящий продукт, покидающий реактор (2) после этапа ii), отправляют в по меньшей мере один вспомогательный реактор (10), где он проходит цикл нагревания при температуре в диапазоне от 450 до 500°C с длительностью менее 1 с, и затем его температуру поддерживают в диапазоне от 400 до 480°C в течение от приблизительно 15 с до приблизительно 30 с.

На этапе деполимеризации в газовой фазе газ, выходящий из деполимеризационного реактора (2) из вышеописанного этапа ii), подвергается второму способу преобразования внутри вспомогательного реактора (10). Вспомогательный реактор (10) состоит из пучка труб, по которым проходит регулируемый поток расплавленной соли, со стороны оболочки, при температуре 450-550°C. Указанный пучок труб создает очень быстрый цикл нагревания (длительностью менее одной секунды) газа, образованного основными реакторами, и поддержание при заданной температуре от 400 до 480°C в течение предопределенного времени, обычно в диапазоне от 15 до 30 с. Это преобразование посредством реакций дальнейшего разлома и перестройки полимерных цепей модифицирует распределение значений длины углеводородов, присутствующих в газе, влияя на их среднее значение (например, для производства на основании конкретных требований легкой смеси, сосредоточенной вокруг состава конкретного основного продукта) и отклонение (для максимального увеличения производства желаемого продукта). Таким образом, способ можно адаптировать так, чтобы максимально увеличить производство углеводородов с распределением, соответствующим углеводородам с определенными техническими характеристиками (например, в области бензина для автомобилей, дизельного топлива для автомобилей, керосина, нефти, дизельного топлива для обогрева, котельного топлива), или воспроизвести конкретные смеси жидких и газообразных углеводородов с определенными техническими характеристиками.

Последующий этап конденсации предпочтительно происходит в по меньшей мере двух конденсаторах (12), расположенных непосредственно ниже по потоку относительно вспомогательного реактора (10), для обеспечения быстрого охлаждения (длительностью менее одной секунды) газовой смеси, чтобы препятствовать способу деполимеризации. В качестве неограничивающего примера в конкретном случае производства жидкой топливной смеси, соответствующей стандарту EN 590:2013,

первый конденсатор состоит из пучка труб, охлаждаемого нагнетаемым воздухом; температура на выходе газообразной смеси составляет приблизительно 285°C; конденсированную жидкость, состоящую в основном из углеводородов с длинными цепями, превышающими C16, отправляют в основной реактор (реакторы), чтобы пройти дальнейший способ деполимеризации;

второй конденсатор состоит из пучка труб, охлаждаемого нагнетаемым воздухом; температура на выходе газообразной смеси составляет приблизительно 152°C; конденсированная жидкость, состоящая в основном из углеводородов в диапазоне от C9 до C16, составляет основной продукт способа и имеет состав, отвечающий стандарту EN 590:2013;

третий конденсатор состоит из мокрого скруббера; конденсированную и охлажденную жидкость используют для промывки и охлаждения поступающего потока газа; температура на выходе газообразной смеси составляет приблизительно 30°C; конденсированная жидкость в основном состоит из углеводородов в диапазоне от C5 до C8 и используется для производства электрической энергии и тепловой энергии, необходимых для функционирования установки.

Способ согласно настоящему изобретению включает тепловой цикл, обеспечивающий выходящую смесь углеводородов, которая является очень устойчивой с течением времени, с существенными преимуществами по сравнению со смесями, полученными известными технологиями, которые необходимо дополнительно стабилизировать, чтобы избежать превращения некоторых компонентов.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к смеси углеводородов, которую можно использовать в качестве топлива, которую можно получить с помощью вышеописанного способа, которая практически не содержит полициклических ароматических углеводородов (содержание менее 2% по весу/общего веса смеси) и содержит чрезвычайно низкое количество серы (по меньшей мере 1-2 порядка величины по сравнению с более строгими ограничениями, предназначенными для видов судового топлива по международным стандартам по состоянию на 01.01.2020 (например, согласно ди-

рективе Европейского Союза 2016/802); таким образом, эта смесь подходит для использования в качестве "топлива, не содержащего серу". В качестве неограничивающего примера в смеси углеводородов, которая может быть получена согласно настоящему изобретению, содержание серы может отвечать эталонному стандарту EN590 (не превышает 10 мг/кг).

Также было обнаружено, что топливо согласно настоящему изобретению, которое может быть получено с помощью вышеописанного способа, содержит большой процент олефиновых соединений с двойной связью винилового типа (предпочтительно от 35 до 45% или от 38 до 40% по весу/общего веса смеси).

В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к реактору (2), имеющему цилиндрическое сечение с вертикальной осью, содержащему смеситель (7) в комплекте с редукторным двигателем, установленным на оси реактора, при этом внутренняя часть указанного реактора (2) содержит нижнюю область, которая может быть использована для формирования полимерной жидкой ванны, и верхнюю область, которая может вмещать газообразный выходящий продукт, полученный от деполимеризации указанной полимерной жидкой ванны и имеющий объем менее 20% общего объема внутренней части реактора (2), предпочтительно менее 15% общего объема реактора, чтобы максимально уменьшить продолжительность пребывания газообразного выходящего продукта, произведенного внутри реактора, шнековый конвейер (6), соединенный с основанием реактора (2) и содержащий разгрузочный конец, расположенный выше уровня полимерной жидкой ванны, находящейся внутри реактора, и кожух (5) для нагревания с помощью расплавленных солей, расположенный снаружи корпуса реактора и соединенный с системой (3) транспортировки, нагревания и хранения расплавленных солей.

Дно и стенки состоят из двойной стенки. Расплавленные соли, используемые в качестве теплового вектора, проходят сквозь камеру между двух стенок, образующих боковые стенки и дно реактора. Соли поступают в центр дна и поднимаются вдоль кожуха, направляемые группой перегородок, образующих спиральную траекторию для того, чтобы гарантировать равномерное распределение скоростей, таким образом сводя к минимуму перепады температуры между разными точками кожуха и гарантируя достаточную скорость для обеспечения высоких коэффициентов теплообмена. Когда соль достигает вершины боковой стенки на максимальном уровне жидкости внутри реактора, она выходит из кожуха и падает во внешний коллектор, возвращающий соль обратно в резервуар с расплавленной солью. Подающий экструдер подает материал в реактор непосредственно над свободной поверхностью ванны с пластиком внутри реактора. Реактор спроектирован таким образом, чтобы свести к минимуму свободный объем над свободной поверхностью расплавленного пластика, для того чтобы свести к минимуму продолжительность пребывания в реакторе газа, образованного деполимеризацией введенной пластиковой смеси. Высота этой свободной области определена высотой подающего экструдера.

Следующие примеры предоставлены для иллюстрации некоторых вариантов осуществления настоящего изобретения, не ограничивая его объем.

В табл. 3 указан баланс вещества, при этом данные указаны со ссылкой на "стандартную" установку с производительностью обработки PLASMIX, составляющей 9000 т в год (разумеется, возможны другие значения производительности).

Таблица 3

ВХОД			
Пластиковые отходы PLASMIX1240 в подаваемом материале		1240 кг/ч	9000 т/год
ВЫХОД			
Выходящая фракция на этапе предварительной обработки		248 кг/ч	1800 т/год
Влажность (перед сушкой))	15% вес/вес	149 кг/ч	
Зола (неопасные твердые отходы)		97 кг/ч	702 т/год
Образованная легкая жидкая фракция	17% вес/вес	139 кг/ч	
Образованная газообразная фракция	8,2% вес/вес	67 кг/ч	
Образованное котельное топливо дизельного типа	66% вес/вес	542 кг/ч	3928 т/год
Электроэнергия на продажу (на основании производства лишнего бензина)			2783 МВт·ч/год
Эффективность преобразования полимерной фракции [Углеводороды на продажу (т) /чистая полимерная фракция (т)]			66,2%
Эффективность преобразования пластиковых отходов [Проданное топливо (т)/пластиковые отходы (PLASMIX) в подаваемом материале (т)]			43,6%

Табл. 3 - баланс вещества - данные, относящиеся к установке по переработке PLASMIX производительностью 9000 т в год (данные являются иллюстративными и также учитывают зависимость от конкретного состава сырьевых материалов).

В табл. 4 показана также в иллюстративных целях потребность в тепловой энергии и электроэнергии установки по переработке PLASMIX производительностью 9000 т в год.

Таблица 4

ПОТРЕБЛЕНИЕ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ ВСЕЙ УСТАНОВКОЙ (МОЩНОСТЬ)				
Сушильное устройство	Извлечение	150	кВт·ч/ч	100°C
Способ		751	кВт·ч/ч	450–550°C
ПОТРЕБЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ВСЕЙ УСТАНОВКОЙ (МОЩНОСТЬ)				
Предварительная обработка			247	кВт электр.
Способ			197	кВт электр.

Общая электрическая эффективность, исключая потребление на месте	76%
[(кВт·ч, связанные с произведенным топливом + кВт·ч электричества для внешнего применения / кВт·ч пластиковых остатков]	

Разные смеси отходов пластиковых материалов были испытаны в установке, в которой реализован способ согласно настоящему изобретению. В частности, были использованы множество "партий" вышеупомянутых отходов, которые в общем называют "PLASMIX".

В любом случае способ согласно настоящему изобретению, выполняемый в этой установке, гарантирует наилучшее использование энергии, содержащейся во всех проверенных типах отходов.

Влияние на окружающую среду установки согласно настоящему изобретению для осуществления способа согласно настоящему изобретению было незначительным. Жидкие выходящие продукты предварительной обработки были на самом деле высвобождены в окружающую среду с очень ограниченной интенсивностью потока, а их "загрязняющие" характеристики были значительно ниже предельных значений, установленных законом, вместе с газообразными выхлопами горелки, подающей тепло в способ, и выхлопами двигателя-генератора, вырабатывающего электроэнергию, необходимую для способа, а также при необходимости на продажу, причем влияние было значительно ниже предельных значений, установленных законом, и наконец твердые выбросы (по существу угольная пыль и возможные включения минералов, присутствующие в пластиковых отходах, или соли, образованные при нейтрализации возможных кислот, образованных пластиковыми фракциями, которые не были удалены), которые являются особыми неопасными отходами.

Ниже предоставлены некоторые данные, касающиеся экономических преимуществ, связанных со способом деполимеризации отходов пластиковых материалов согласно настоящему изобретению.

Для простоты приведена ссылка на установку для полной предварительной обработки (более консервативная гипотеза), обладающей производительностью, составляющей 9000 т в год; в случае других значений производительности, особенно в случае большей производительности, можно использовать коэффициенты масштабирования.

Экономические преимущества очевидным образом варьируются в зависимости от разных параметров, которые, в свою очередь, зависят от конкретного местоположения установки и характеристик обрабатываемых отходов. Ниже кратко изложены основные гипотезы, применяемые в анализе, опубликованном в настоящем документе.

Были использованы следующие данные:

подача сырья (применительно к худшему материалу пластиковых отходов, PLASMIX): 9000 т в год (можно легко достичь большей производительности с помощью нескольких узлов, работающих параллельно, в то время как меньшая производительность может привести к снижению экономической прибыльности инвестиций);

производство дизельного топлива: 3928 т в год.

Учитывая факторы, включающие стоимость различных деталей установки, расходы на строительные работы и персонал, а также расчетную среднюю годовую прибыль, способ согласно настоящему изобретению является экономически целесообразным и обеспечивает превосходную окупаемость затрат в течение короткого времени, помимо огромных преимуществ с точки зрения экологии и повышения качества отходов.

Способ согласно настоящему изобретению позволяет преобразовывать отходы пластиковых материалов, даже обладающие низким качеством, в превосходную смесь углеводородов с очень высоким выходом продукции.

Способ согласно настоящему изобретению является особенно преимущественным применительно к защите окружающей среды (он предотвращает выброс пластиковых отходов в море или на сушу, даже на свалках), а также он позволяет производить товары (в качестве неограничивающего примера: дизельное топливо, электричество), таким образом повышая качество отходов пластиковых материалов и избегая использования продуктов нефтепереработки.

Эффективность использования отходов, подходящих для деполимеризации, является чрезвычайно высокой и близка к 90% перед потреблением на месте, а также превышает 75% в чистом выражении. С другой стороны, эффективность конкурирующих технологий, таких как использование в мусоросжигателях или цементных заводах, значительно ниже (общая эффективность в мусоросжигателях обычно значительно ниже 10%).

Эксплуатационные испытания проводили с помощью экспериментальной установки, содержащей трехцилиндровый дизельный двигатель с всасыванием из атмосферы, имеющий рабочий объем 1028 см³,

ходом поршня 77,6 мм, диаметром цилиндра 5,0 мм, объемным отношением камеры сжатия 17,5:1, в сочетании с системой впрыска с общим нагнетательным трубопроводом с максимальным давлением впуска 1400 бар.

Испытания проводили путем подачи в вышеописанную экспериментальную установку топлива "А" (фракция дизельного топлива) согласно настоящему изобретению или стандартного дизельного топлива (IES 590 (стандартное дизельное топливо для механических транспортных средств)), получая подобные результаты применительно к производительности двигателя и выбросам NOx, PM, CO и HC).

Полученные результаты приведены в следующей таблице.

Таблица 5

Нагрузка	Комб.	Крутящий момент [Н·м]	Мощность [кВт]	a [кг/ч]	m_f [кг/ч]	СО		НС	
						Среднее [г/кВт·ч]	Среднеквадратическое отклонение	Среднее [г/кВт·ч]	Среднеквадратическое отклонение
Полная нагрузка (100%)	С	45	16,4	106	4,26	10,96	0,26	2,31	0,07
	А	44	16	110	4,08	8,12	0,03	2,06	0,01
Нагрузка 75%	С	33	12	108	3,22	8,37	0,05	1,57	0,01
	А	33	11,9	109	3,08	6,87	0,14	1,43	0,02
Нагрузка 68%	С	28	10,9	108	3,02	10,96	0,26	2,31	0,07
	А	30	10,9	110	2,91	8,12	0,03	2,06	0,01
Средняя нагрузка (50%)	С	23	8,5	108	2,63	16,41	0,35	3,84	0,07
	А	23	8,4	110	2,52	12,71	0,15	2,95	0,01
Низкая нагрузка (30%)	С	14	4,8	110	1,99	31,24	0,01	11,43	0,1
	А	14	5	111	1,88	19,77	0,01	6,23	0,06

Топливо:

А=топливо согласно настоящему изобретению;

С=дизельное топливо IES 590 (сравнительное).

Нагрузка=положение педали газа.

m_a =массовый расход воздуха, поступающего в двигатель.

m_f =массовый расход топлива, поступающего в двигатель.

Было обнаружено, что в определенных режимах испытания, при использовании топлива согласно настоящему изобретению, полученные уровни дыма были ниже уровней, полученных при использовании контрольного топлива.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ деполимеризации отходов пластиковых материалов, при этом указанный способ включает следующие этапы:

i) загрузка смеси, содержащей отходы пластиковых материалов или по существу состоящей из них, в бескислородной атмосфере в систему подачи, содержащую по меньшей мере один шнековый экструдер (1), нагреваемый при такой температуре, благодаря которой материал, выходящий из экструдера, имеет температуру в диапазоне от 150 до 180°C;

ii) загрузка пластикового материала, поступающего из экструдера из предыдущего этапа, непосредственно в реактор (2), в котором образована жидкая ванна полимерного материала и происходит этап термической деполимеризации, выполняемой при высокой температуре и отсутствии кислорода, сложных полимерных цепей, присутствующих в обрабатываемых отходах пластиковых материалов, формирующей газообразный выходящий продукт, при этом в реакторе (2) доступный свободный объем для указанного газообразного выходящего продукта над жидкой ванной составляет менее 20% общего объема, чтобы максимально уменьшить продолжительность пребывания газа, образованного внутри реактора, и указанный реактор (2) нагрев до 300-450°C с помощью потока расплавленных солей в кожухе (5), расположенном снаружи корпуса реактора и соединенном с системой транспортировки, нагрева и хранения

нения расплавленных солей (3), и оснащен шнековым конвейером (6), соединенным с основанием реактора (2) и содержащим разгрузочный конец, расположенный выше уровня жидкой ванны, присутствующей внутри реактора, для устранения твердого остатка, образованного после деполимеризации;

при этом на указанном этапе ii) смесителем (7) обеспечивается регулируемое движение жидкой ванны, содержащейся в реакторе, для поддержания однородности жидкой ванны, для способствования растворению пластиковых материалов, загруженных подающим экструдером, для гарантирования постоянного потока полимерной жидкости, соприкасающейся с внутренней стенкой реактора, и для поддержания слоя углерода, имеющего регулируемую толщину, на внутренней стенке реактора.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что отходы пластикового материала, подаваемые на этапе i), готовят из отходов пластиковых материалов посредством этапа предварительной обработки, который включает отделение от полимеров, подходящих для деполимеризации, элементов, состоящих из материалов, не относящихся к пластикам, и при наличии пластиковых материалов, несовместимых с последующим способом, и при необходимости уменьшение размеров пластиковых материалов так, чтобы они не превышали 50×50×4 мм.

3. Способ по любому из п.1 или 2, отличающийся тем, что смесь необязательно после отделения материалов, не относящихся к пластикам, и/или несовместимых материалов и уменьшения размеров, подают в систему (1) подачи термического деполимеризационного реактора (2) с помощью бункера или двух или более бункеров (4), расположенных последовательно, в которых кислород, присутствующий в атмосфере поступающего материала, по существу исключен.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что дополнительно включает iii) этап деполимеризации в газовой фазе, при этом газообразный выходящий продукт, покидающий реактор (2) после этапа ii), транспортируют в по меньшей мере один вспомогательный реактор (10), где он проходит цикл нагревания при температуре в диапазоне от 450 до 500°C длительностью менее 1 с, и затем его температуру поддерживают в диапазоне от 400 до 480°C в течение от приблизительно 15 с до приблизительно 30 с.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что твердые остатки, которые накапливаются в деполимеризационном реакторе (2), транспортируются наружу из реактора по системе выпуска, содержащей нагреваемый извне шнековый конвейер (6).

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что расплавленные соли содержат или состоят из двойных, тройных, четвертичных солей или их смесей с температурой плавления в диапазоне от приблизительно 100 до 250°C, причем предпочтительно эти расплавленные соли содержат или состоят из смеси нитрата натрия и нитрата калия, еще предпочтительнее в весовом соотношении в диапазоне от 2:3 до 3:2.

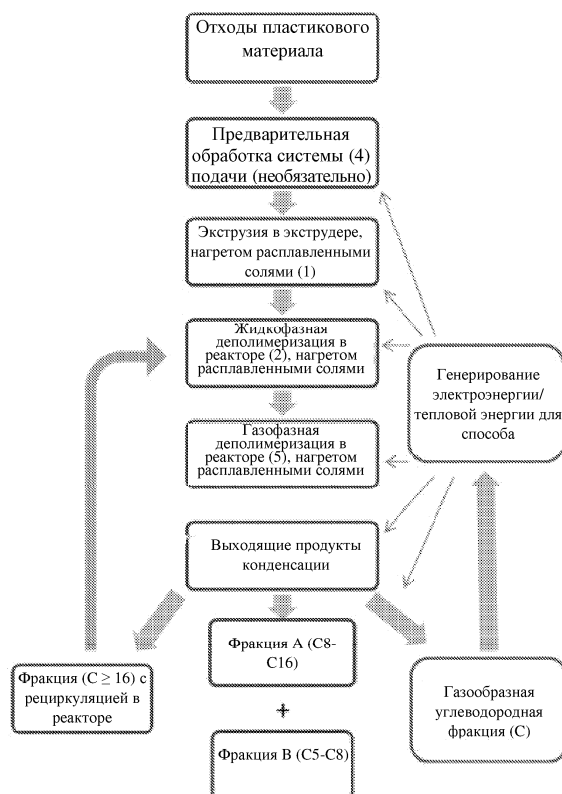
7. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что в конце этапа деполимеризации получают фракцию (A), содержащую углеводороды, имеющие от 9 до 16 атомов углерода и соответствующие дизельному топливу, отвечающему стандарту EN 590:2013, фракцию (B) углеводородов, имеющих от 5 до 8 атомов углерода, и/или фракцию (C), содержащую углеводороды в газообразном состоянии при атмосферном давлении и при температуре в диапазоне от 20 до 30°C, предпочтительно при этом по меньшей мере одна из газообразной фракции (C) и фракции (B) углеводородов, имеющих от 5 до 8 атомов углерода, используется полностью или по меньшей мере частично для производства по меньшей мере части электрической и/или тепловой энергии, необходимой для всего способа.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что в реакторе (2) доступный свободный объем для указанного газообразного выходящего продукта над жидкой ванной составляет менее 15% общего объема реактора.

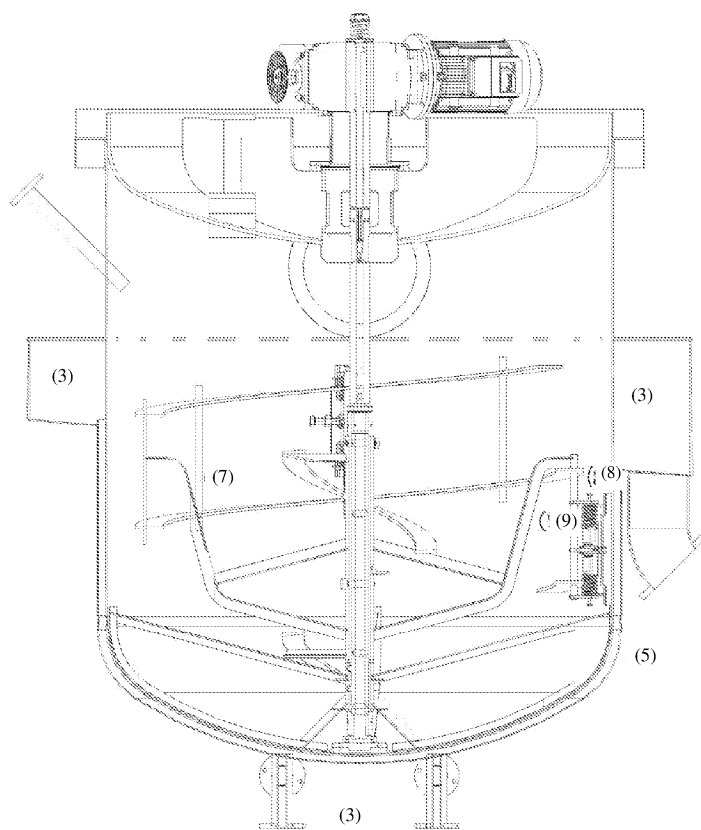
9. Реактор (2) для осуществления способа по пп.1-7 с цилиндрическим сечением и вертикальной осью, содержащий смеситель (7) в комплекте с редукторным двигателем, установленным на оси реактора, при этом внутренняя часть указанного реактора (2) содержит нижний объем, предназначенный для формирования полимерной жидкой ванны, и верхний объем, предназначенный для вмещения газообразного выходящего продукта, полученного от деполимеризации указанной полимерной жидкой ванны и имеющего объем менее 20% общего объема внутренней части реактора (2), чтобы максимально уменьшить продолжительность пребывания газообразного выходящего продукта, произведенного внутри реактора, шнековый конвейер (6), соединенный с основанием реактора (2) и содержащий разгрузочный конец, расположенный выше уровня полимерной жидкой ванны, находящейся внутри реактора, для устранения твердого остатка, образованного после деполимеризации, и кожух (5) для нагревания с помощью расплавленных солей, расположенный снаружи корпуса реактора и соединенный с системой (3) транспортировки, нагревания и хранения расплавленных солей, при этом смеситель (7) содержит скребки (8), соответствующие форме стенки и установленные на опорах, вращающихся вокруг оси, расположенной на расстоянии 10-30 см от стенки реактора, и поддерживаемые пружинами (9), которые упираются в стопоры, причем их можно отрегулировать таким образом, чтобы обеспечить желаемое расстояние от стенки.

10. Установка для деполимеризации пластикового материала, содержащая реактор по п.9, и систему подачи, причем указанная система подачи содержит по меньшей мере один шнековый экструдер (1), со-

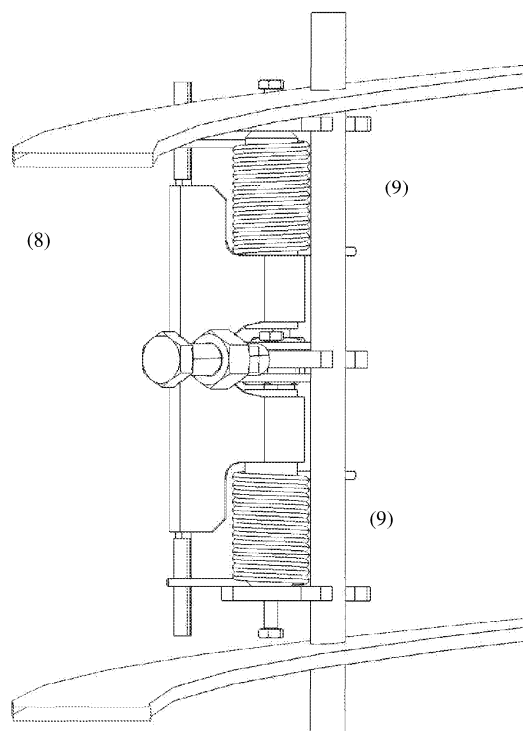
держаний систему для нагревания (1a) экструдированных материалов, при этом шнек (11) в начальной области (1b) имеет больший шаг по сравнению с шагом шнека в заключительной области (1c) экструдера.



Фиг. 1

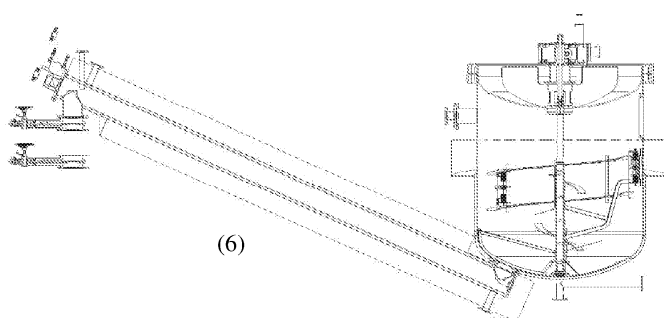


Фиг. 2

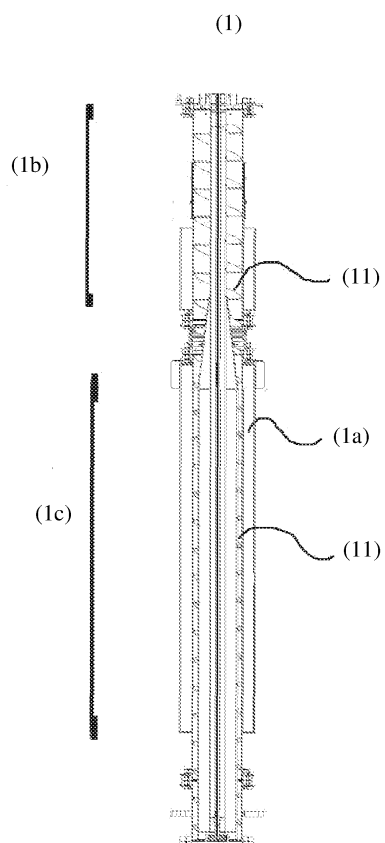


Фиг. 2А

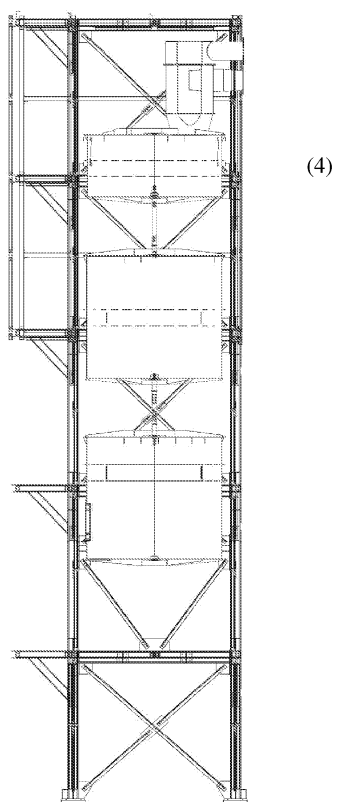
(2)



Фиг. 2В

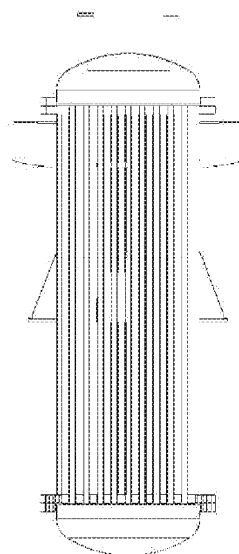


Фиг. 3



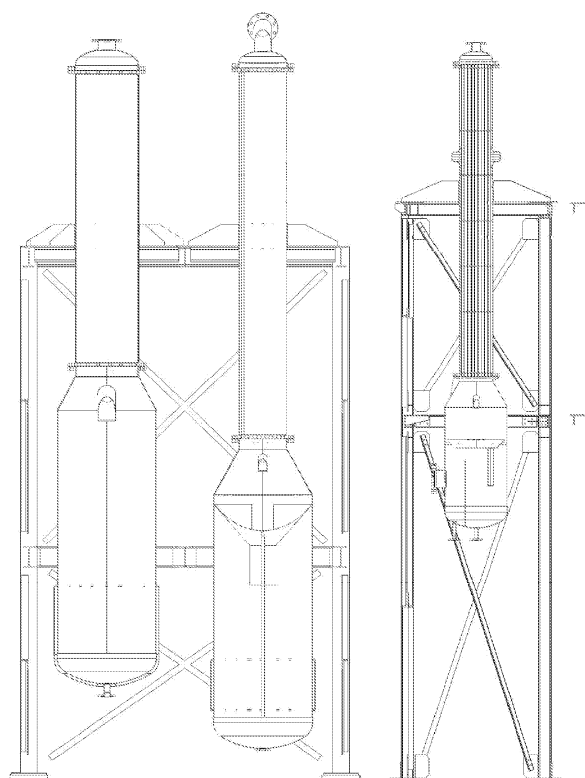
Фиг. 4

(10)

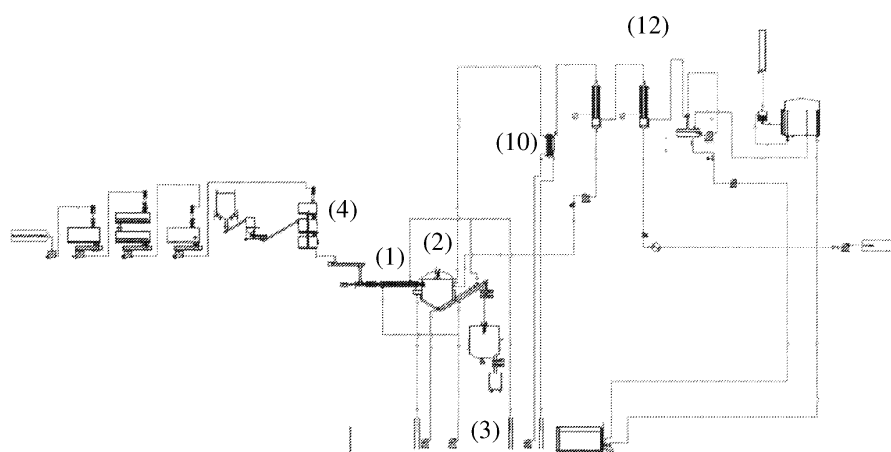


Фиг. 5

(12)



Фиг. 6



Фиг. 7

