



(51) МПК
C08J 11/20 (2006.01)
B29B 17/04 (2006.01)
A62D 3/34 (2007.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013110878/05, 26.08.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 26.08.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.08.2010

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2014 Бюл. № 28

(45) Опубликовано: 20.07.2015 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: US 5569801 A, 29.10.1996. EP 2135923
 A1, 23.12.2009. RU 2127296 C1, 10.03.1999. WO
 2007091108 A1, 16.08.2007

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: 26.03.2013

(86) Заявка РСТ:
 HU 2010/000092 (26.08.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2012/025771 (01.03.2012)

Адрес для переписки:
 197101, Санкт-Петербург, а/я 128, "АРС-
 ПАТЕНТ"

(72) Автор(ы):

**ЧОКАИ Виктор (HU),
 СИНАИ Зольган (HU),
 БОДАИ Адам (HU)**

(73) Патентообладатель(и):

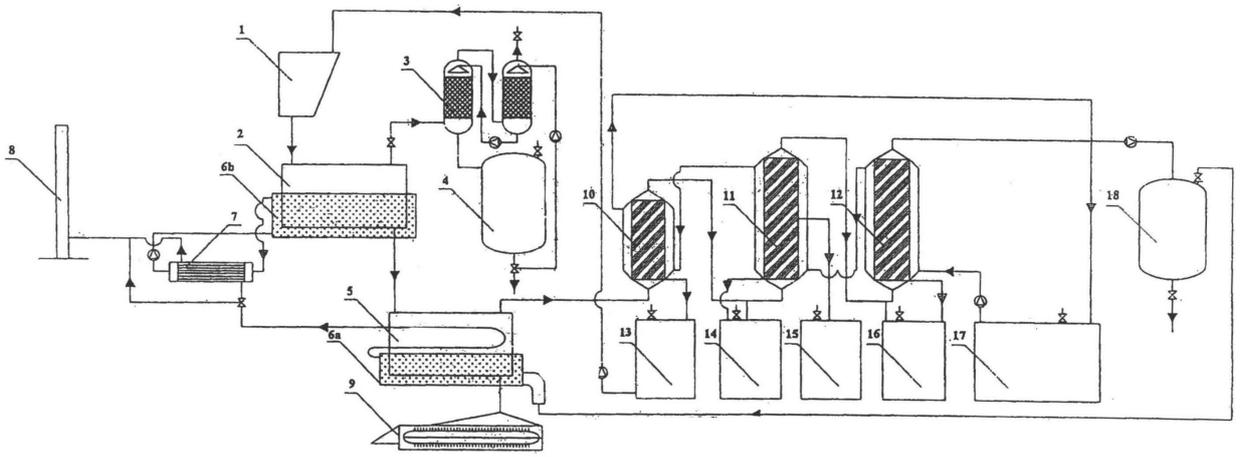
**АХД ВАДЬОНКЕЗЕЛЁ ЭШ ТАНАЧАДО
 КФТ, (HU)**

**(54) СПОСОБ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ
 ПОЛИВИНИЛХЛОРИД**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу термического разложения отходов полимеров, содержащих поливинилхлорид. Способ термического разложения отходов полимеров, содержащих поливинилхлорид, включает стадии измельчения отходов полимеров, подлежащих переработке, подачи их в дегалогенизационный реактор вместе с тяжелой фракцией масла с получением смеси измельченных отходов полимеров и тяжелого масла с массовым соотношением 1:0,3-0,8, нагревания реакционной смеси до температуры 210-250°C, получения раствора кислоты из газообразного галогенированного водорода, выделяющегося из

вещества, удаления этого раствора, подачи смеси, оставшейся в камере реактора, в деполимеризационный реактор, температура которого повышена до температуры от 480°C до 600°C, экстракции образующейся газообразной смеси углеводородов, ее разделения на фракции, конденсации и возвращения части тяжелой фракции масла в дегалогенизационный реактор для получения смеси полимерной крошки и тяжелого масла. Изобретение позволяет осуществить рентабельный способ получения продукта, предназначенного для получения энергии, без использования дополнительных исходных веществ. 4 з.п. ф-лы, 3 ил., 1 табл., 1 пр.



Фиг. 2

RU 2556934 C2

RU 2556934 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08J 11/20 (2006.01)
B29B 17/04 (2006.01)
A62D 3/34 (2007.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2013110878/05, 26.08.2010**

(24) Effective date for property rights:
26.08.2010

Priority:

(22) Date of filing: **26.08.2010**

(43) Application published: **10.10.2014** Bull. № 28

(45) Date of publication: **20.07.2015** Bull. № 20

(85) Commencement of national phase: **26.03.2013**

(86) PCT application:
HU 2010/000092 (26.08.2010)

(87) PCT publication:
WO 2012/025771 (01.03.2012)

Mail address:

197101, Sankt-Peterburg, a/ja 128, "ARS-PATENT"

(72) Inventor(s):

**ChOKAI Viktor (HU),
SINAI Zol'tan (HU),
BODAI Adam (HU)**

(73) Proprietor(s):

**AHD VAGYONKEZELO ES TANACSADO
KFT. (HU)**

(54) **METHOD FOR THERMAL DECOMPOSITION OF POLYVINYLCHLORIDE WASTE**

(57) Abstract:

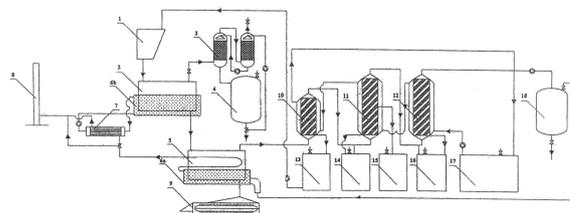
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention refers to a method for the thermal decomposition of polyvinylchloride polymer waste. The method of the thermal decomposition of the polyvinylchloride polymer waste involves the stages of grinding the utilisable polymer waste, feeding it into a dehalogenation reactor together with a heavy fraction of oil to produce a mixture of the ground polymer waste and the heavy oil with a mass ratio of 1:0.3-0.8, heating the reaction mixture to a temperature of 210-250°C, producing an acid solution of a halogenated hydrogen gas recovered from the substance, removing this solution, feeding the mixture left in a reactor chamber into a depolymerisation reactor, a temperature of which is increased to a temperature from 480°C to 600°C, extracting the mixed hydrocarbon gas, fractionating it,

condensing and placing a portion of the heavy fraction of oil into the dehalogenation reactor back to produce a mixture of polymer chips and heavy oil.

EFFECT: invention enables implementing the cost effective method for preparing a product applicable for energy generation with no additional initial substances used.

5 cl, 3 dwg, 1 tbl, 1 ex



Фиг. 2

Предметом настоящего изобретения является способ, относящийся к термическому разложению отходов полимеров, содержащих поливинилхлорид, и других отходов галогенсодержащих полимеров.

В контексте настоящего изобретения термин «отходы галогенсодержащих полимеров» следует понимать как отходы полимеров, включающие (но не ограниченные этим) полиэтилен, полипропилен, полистирол и акрилонитрил-бутадиен-стирольные полимеры/пластмассы (АБС), загрязненные поливинилхлоридом (ПВХ) или другими галогенсодержащими полимерами. Кроме галогенсодержащих полимеров в отходах полимеров, подлежащих переработке, может также присутствовать смесь одного или нескольких видов отходов полимеров.

Хорошо известно, что в результате процесса, длившегося в течение нескольких десятилетий, натуральные материалы почти во всех сферах жизни были частично или полностью заменены полимерами. Разнообразные области, в которых используют полимеры, требуют расширения сфер применения и увеличения количества используемых полимеров. Естественное разложение отходов полимеров является крайне медленным процессом, причем во время этого процесса полимеры могут загрязнять окружающую среду. Промышленное сжигание этого типа отходов является исключительно вредным для окружающей среды, а хранение отходов, подлежащих ликвидации или разложению, нецелесообразно, поскольку оно создает огромную дополнительную проблему и требует больших расходов из-за постоянного роста объемов образующихся отходов.

По причинам, указанным выше, проблема безопасного для окружающей среды управления отходами и ликвидации отходов полимеров вызывает все более серьезную озабоченность во всем мире.

Поскольку эта проблема является реальной и острой, опубликовано много статей, посвященных возможностям ее решения, причем большинство из них относится к осуществлению деполимеризации с использованием принципа пиролиза полимеров, обычно дополняемого нейтрализацией щелочами.

Например, согласно описанию изобретения к патенту EP 0125383 галогенсодержащие органические отходы обрабатывают расплавом основания щелочноземельного металла и галогенидной соли щелочноземельного металла в окислительной атмосфере. Процесс проводят в камере, и не описано специализированное оборудование, пригодное для проведения процесса. Недостатками процесса являются высокая температура в камере термической обработки и необоснованный большой расход щелочноземельного металла.

В описании к Европейскому патенту EP 0111081 описаны способ и оборудование для пиролиза отходов. Решение включает обжиговую печь барабанного типа (бочкообразную печь), в которой вещество, подлежащее обработке, прокалывают при температуре в диапазоне от 400 до 600°C, после чего добавляют гашеную известь. Однако образующиеся при этом газы содержат значительное количество кислоты, и в патенте не дано каких-либо рекомендаций относительно способа или оборудования для удаления этих газов. Поэтому описанное решение не является удовлетворительным.

Кроме того, известны решения японских разработчиков, которые включают нагревание отходов под давлением в присутствии солей металлов, преимущественно - в щелочных растворах. Большинство этих способов обеспечивают частичную дегалогенизацию. Однако не было предложено никакого специализированного оборудования, предназначенного для ликвидации ПВХ и других полимерных материалов с высоким содержанием галогенов с использованием этого способа.

Согласно описанию к патенту DE 2260392, дегидрогалогенизацию проводят при температуре от 200 до 300°C, но качество полученных продуктов ограничивает

возможности их дальнейшего использования. Другим недостатком является необходимость испарения образующейся воды, которое можно осуществить лишь с затратой большого количества энергии, если необходимо обеспечить достаточную эффективность, то есть можно сделать вывод о том, что в конечном итоге способ является слишком дорогим и нерентабельным.

Относительно всех решений, описанных выше, можно сделать вывод, что при температуре, равной 300°C, в используемом оборудовании образуется хлористый водород, а горячий газообразный хлористый водород, выходящий из оборудования, может повредить стенки реакционного резервуара, а также вызвать повреждения трубопроводов. Нельзя исключить и потенциальную возможность образования при этой температуре канцерогенных веществ, таких как диоксины.

Кроме того, часть решений, соответствующих предшествующему уровню техники, обсуждавшихся выше, может быть лишь в ограниченной степени реализована в промышленном масштабе, другие решения являются нерентабельными, а используемые установки являются громоздкими и могут не найти практического применения.

В соответствии с решением, предложенным в международной заявке, опубликованной под регистрационным номером WO 2007/091108, разложение ПВХ и других полимерных материалов с высоким содержанием галогенов можно осуществить с использованием специализированного оборудования, причем часть образующихся продуктов

разложения, таких как хлористый водород, можно превратить в соляную кислоту для использования в других химических реакциях, а именно - для разложения полиуретана (ПУР). Хлористый водород можно экстрагировать и/или соответствующим образом направить в реакцию, в которой он может быть использован (реактор для разложения полиуретана). Масляную фазу, отделенную в процессе разложения, можно использовать отдельно.

Данное решение обеспечивает значительный прогресс по сравнению с решениями, имевшимися ранее, но способ связан со специальной областью применения и с конкретными процедурой и оборудованием, в которых используют соляную кислоту, образующуюся в процессе разложения полимеров.

В описании международной публикации WO 2006/092306 предложены способ и оборудование для деполимеризации сырьевых материалов, содержащих углеводороды. В этом способе сырьевые материалы предварительно нагревают, чтобы перевести их в мягкое или жидкое состояние, и непрерывно инжектируют в камеру реактора под давлением. Реактор предварительно нагревают до температуры разложения. Газовую фракцию постепенно удаляют из реактора, а жидкую фазу получают непрерывно или через определенные промежутки времени. Можно рассмотреть возможность использования этого решения для переработки не только полимеров, но и некоторых других продуктов, содержащих углеводороды, таких как бумага или текстильные материалы, но разработчики не занимались проблемой содержания галогенов.

Предшествующий уровень техники преимущественно связан с совершенствованием различных способов, осуществляемых с использованием каталитических конвертеров.

Кроме того, из практики известен еще один способ, который не был выведен на уровень промышленного масштаба (компания NKT Research and Innovation A/S Denmark), и который в основном состоит из пиролиза и последующей фазы экстракции металлов. С использованием этого способа перерабатывают почти 100% полимеров на основе ПВХ, таких как изоляция электрических кабелей и напольные покрытия. Отходы, содержащие большое количество ПВХ, не содержат отходов других полимеров, таких как полипропилен. Продуктами переработки являются хлорид кальция, кокс,

органические конденсаты и тяжелые металлы.

Согласно другой технологии, известной из практики (компания Paraffinwerk Webau GmbH), проводят деструктивную дистилляцию полиолефинов, при этом термический крекинг сочетают с фракционированной обработкой продукта посредством дистилляции. 5
Технология хорошо подходит для переработки отходов полиэтилена и полипропилена из упаковочной промышленности, продуктами являются парафиновый воск ($C_{15}-C_{30}$) в количестве 50% и масла в количестве 40%.

Некоторые процессы, описанные выше, являются энергоемкими, дорогостоящими и требуют добавления различных дополнительных продуктов; другие обладают 10
недостатком, состоящим в том, что они позволяют перерабатывать лишь ограниченный спектр отходов, а некоторые не обеспечивают решения проблемы и не имеют цели решить проблему с содержанием галогенов.

Поэтому основной задачей настоящего изобретения является обеспечение рентабельного способа, не требующего добавления дополнительных продуктов и 15
исключающего недостатки, связанные с технологиями, соответствующими предшествующему уровню техники, то есть способа, который не требовал бы предварительного отбора веществ, подлежащих переработке, и который позволил бы получать конечный продукт, предназначенный для использования для получения энергии.

В ходе разработки способа, являющегося предметом настоящего изобретения, первоочередной проблемой, которой пришлось заниматься, была кинетика пиролиза 20
полимеров. В случае ПВХ и отходов галогенсодержащих полимеров в ходе исследовательской работы было установлено, что при условии поддержания подходящих условий период выделения галогенидов водорода (HCl в случае ПВХ), которые раньше 25
создавали большие проблемы, можно отделить во времени и пространстве от периода деградации углеводородных цепей полимера; другими словами, существует возможность решения основной проблемы такого рода технологий за счет управления химическим процессом. Это было одним из открытий, которые привели к созданию настоящего 30
изобретения. За счет конденсации неорганических кислот, образующихся в промышленном масштабе, получают продукт, образование которого надежно отделено от образования углеводородов, предназначенных для получения энергии. Условием 35
образования диоксинов является одновременное присутствие органических радикалов, кислорода и хлора при температуре, превышающей 260°C . Поскольку хлор, содержащийся в веществах, удаляют из системы в форме хлористого водорода до 40
достижения диапазона температур, обеспечивающего возможность образования диоксинов, с одновременным удалением из системы кислорода и до достижения температуры, при которой образуются органические радикалы, то можно предотвратить образование крайне канцерогенных диоксинов.

Согласно анализу проведенных до настоящего времени экспериментов, 40
использованный термолиз ПВХ приводит к получению раствора соляной кислоты с концентрацией от 5 до 20%, смеси газообразных углеводородов, достаточной для самообеспечения технологии, смеси углеводородов легкой фракции (бензин/газолин) и высокоэнергетичных масляных производных для использования в дизельных 45
двигателях, а также остаточной газовой сажи (технического углерода). Соответственно, на первом этапе авторы изобретения попытались решить проблему переработки и утилизации галогенсодержащих кислот (в первую очередь - хлористоводородной кислоты), выделяющихся из ПВХ и других галогенсодержащих полимеров, содержащихся в смешанных отходах полимеров, при термолитических условиях. Если

процессы разложения полимеров и дегалогенизации происходят во время одной стадии, другими словами, образование (выделение) газообразного HCl и ненасыщенных органических радикалов происходит одновременно, то они реагируют друг с другом с образованием исключительно стабильной структуры полигалогенированных, преимущественно ароматических, углеводородов, а в присутствии кислорода - с образованием диоксинов.

Разделение дегалогенизации и деполимеризации в пространстве и во времени имеет первостепенное значение по нескольким причинам. Высвобождение (выделение) газообразного хлористого водорода (HCl) из ПВХ с высоким уровнем надежности происходит в диапазоне температур от 210 до 250°C, тогда как полимеры при таких температурах не разлагаются. Поскольку газообразный HCl легко растворим в воде, за счет его абсорбции известным способом можно получить ценный для промышленности продукт. С другой стороны, наиболее важной причиной таких действий является предотвращение образования диоксинов в реакционной камере, чтобы органические радикалы, выделяющиеся из полимеров в ходе процесса разложения при температуре, превышающей 260°C, не могли соединиться с хлором, оставшимся в реакционном пространстве, в ходе реакций циклизации и ароматизации. Поэтому ключевыми элементами способа являются использование относительно низкой температуры и исключение кислорода.

Обычно в реакторах во время эксплуатации трудно обеспечить оптимальную теплопередачу, особенно в тех случаях, когда вещество, находящееся в камере реактора, имеет такие плохие параметры теплопередачи, как смесь, подлежащая переработке способом согласно настоящему изобретению. Неожиданно было обнаружено, что существует определенное соотношение полимера и масла в смеси, при котором относительно небольших количеств масла достаточно для его абсорбции (то есть теплопередачи и диффузии, вызывающих набухание полимеров) основной массой отходов полимеров, то есть для обеспечения их пригодности для дальнейшей переработки. Также было установлено, что определенное количество особой фракции масла, полученной в качестве одного из конечных продуктов с использованием данной технологии, можно выделить и вернуть обратно в основной реактор; другими словами, настоящее изобретение обеспечивает способ, способствующий реакции дегалогенизации за счет использования масляного производного, полученного в ходе процесса, то есть за счет добавления тяжелой фракции масла из основного реактора. Тяжелая фракция масла, возвращаемая в процесс, предпочтительно должна быть следующей: массовое соотношение измельченных отходов полимеров, содержащих ПВХ, и тяжелой фракции масла = 1:0,3-0,8, предпочтительно 1:0,4. Было обнаружено, что при использовании данного способа можно простым и экономически эффективным способом обеспечить необходимое повышение теплопередачи и гомогенность реакционной смеси.

На втором этапе разработки настоящего изобретения были определены условия, необходимые для осуществления разложения дегалогенированного полимера.

На образцах чистого полиэтилена было продемонстрировано, что из-за относительно высокой термостабильности полимера температура является важным фактором, оказывающим влияние как на количество, так и на качество продукта в диапазоне температур от 420 до 500°C. Поскольку в данном случае нецелесообразно обсуждать переработку чистых, специально отобранных отходов полимеров, так как задачей настоящего изобретения была переработка смешанных отходов полимеров, то авторам изобретения пришлось учесть и другие эффекты, способствующие разложению полимеров и, соответственно, снижающие потребность в энергии активации. Такое

влияние оказывает смесь промежуточных продуктов, образовавшаяся ранее в дегалогенизационном реакторе, которая способствует разложению благодаря своей ненасыщенности и высокому содержанию активных радикалов, то есть снижает значимость стадии, требующей наибольшего количества энергии, а именно - стадии инициализации. Соответственно, в данном случае, если отходы полимеров, подлежащие переработке, не являются чистым полиэтиленом, кинетика и механизм разложения могут существенно измениться, а состав углеводородов в полученной масляной фазе может стать более сложным.

После завершения реакций дегалогенизации и деполимеризации смешанных отходов полимеров состав полученного масла был определен с использованием газовой хроматографии и масс-спектрометрии (ГХ-МС). Результаты представлены на Фиг.3 как состав масляных производных, полученных посредством термолитического разложения смешанных отходов ПВХ, причем график 1 демонстрирует анализ этих производных в зависимости от соответствующих диапазонов их кипения. На Фиг.3 можно видеть, что таким способом можно получить относительно большой объем бензиновой фракции, а индивидуальные диапазоны кипения примерно соответствуют количествам продуктов. Отделение этой бензиновой фракции от фракции дизельного топлива со значительно более высоким содержанием энергии также было задачей авторов изобретения.

Следует отметить, что возможности переработки чистого полистирола также были исследованы. Поскольку необходимо было разработать идеальную технологию для переработки смешанных отходов полимеров, также было исследовано термическое разложение акрилонитрил-бутадиен-стирольных полимеров/пластиков (АБС) - полимеров, содержащих ароматические мономеры, идентичные полистиролу (ПС). Во время реакции, описанной выше, АБС дал масляное производное, которое было выделено и имело содержание бензина, равное 63%, и температуру застывания ниже -20°C . Преобладающим компонентом в этом продукте была $\text{C}_9\text{-C}_{10}$ фракция, и, кроме алкилбензола, он также содержал алифатические и кислородсодержащие циклоалифатические углеводороды (среднее углеродное число: 13,2; средняя молекулярная масса: 186 г/моль). Поскольку бензин, содержащий газовое масло, невозможно переработать как однородную смесь с целью производства энергии, отходы полимеров, содержащие АБС или ПС, могут создавать серьезную проблему. Состав масляного производного, полученного в диапазоне температур около 450°C , как указано выше, является достаточно неоднородным, даже если смешанные отходы не содержат стиролсодержащих полимеров. Это увеличивает потребность в последующей обработке, причем эта проблема возникает и в том случае, когда необходимо переработать смешанные отходы, содержащие ароматические мономеры (см. схему дистилляции масляного производного, приведенную на Графике 1). С точки зрения практического осуществления применение технологии, не обеспечивающей переработку очень широкого спектра композиций, обнаруживаемого в известных смешанных отходах полимеров, не может быть удовлетворительным решением для достижения поставленной цели изобретения. Поэтому в способе, обладающем признаками изобретения и подлежащем патентованию, был использован дополнительный блок для АБС и/или его отходов, которые могут присутствовать в смеси, который обеспечивает охлаждение, отделение и выделение полученных масляных производных без необходимости затрачивать дополнительную энергию (см. блок-схему, которая будет описана ниже).

Таким образом, ключевой точкой в способе согласно настоящему изобретению является то, что отходы полимеров, подлежащие переработке, вначале измельчают,

затем перемешают в дегалогенизационный реактор, добавляют тяжелую фракцию масла и получают массовое соотношение смеси полимерной крошки/тяжелой фракции масла, равное 1:0,3-0,8, реакционную смесь нагревают до температуры, лежащей в диапазоне от 210 до 250°C, получают кислый раствор из газообразного галогенированного водорода, выделенного из материала известным способом, раствор удаляют, а смесь, оставшуюся в камере реактора, направляют в деполимеризационный реактор, температура которого повышена до по меньшей мере 480°C, но остается ниже 600°C, образующуюся смесь газообразных углеводородов экстрагируют, разделяют на фракции, конденсируют, и часть тяжелой фракции масла, которая, как указано выше, является необходимой для переработки отходов, возвращают в дегалогенизационный реактор для получения смеси полимерной крошки и тяжелой фракции масла.

Предпочтительно массовое соотношение смеси полимерной крошки и тяжелой фракции масла должно быть равно 1:0,4.

Согласно предпочтительному варианту осуществления способа согласно настоящему изобретению смесь пара и газа, сбрасываемую из камеры реактора, разделяют в системе фракционированной конденсации, состоящей из последовательно соединенных конденсаторов, расположенных после деполимеризационной системы в соответствии с температурами кипения соответствующих компонентов.

Дополнительный предпочтительный вариант осуществления способа согласно настоящему изобретению состоит в том, что потребности в теплоте процесса дегалогенизации покрываются дымовыми газами, образующимися в камере сгорания деполимеризационного реактора.

Лучшее понимание сущности способа согласно настоящему изобретению можно получить с помощью графических материалов, где:

Фиг.1 иллюстрирует состав масла, полученного с использованием способа согласно настоящему изобретению,

Фиг.2 изображает блок-схему способа согласно настоящему изобретению,

Фиг.3 иллюстрирует состав всех масляных производных, полученных в процессе разложения полимеров.

Таким образом, способ согласно настоящему изобретению подробно представлен в виде блок-схемы на Фиг.2.

В данном способе измельченные или мелко нарубленные отходы полимеров транспортируют из питающего резервуара №1 в реактор №2 для переработки ПВХ, который по существу является баковым реактором, работающим при избыточном давлении, равном 300 мбар. Здесь отходы соединяют с тяжелой фракцией масла, образующейся в основном реакторе №5 и хранящейся в баке №13 для масла, которая обеспечивает стабилизацию внутренней температуры реактора №2 для переработки ПВХ и оптимизацию теплопередачи. Потребности процесса дегалогенизации в тепловой энергии обеспечиваются посредством передачи энергии из подогреваемого пространства №6а основного реактора №5 через теплообменник (№7) к переносящему тепло маслу, нагреваемому цоколь (№6b) реактора (№2) для переработки ПВХ; таким образом, нагревание обоих реакторов можно обеспечить с использованием одного комплекта горелок.

Описание реактора №2 для переработки ПВХ

Обогреваемая дымовым газом наружная рубашка реактора №2 для переработки ПВХ должна выдерживать максимальную температуру, равную 500°C, и внутреннее давление, равное 4 бар. Реактор №2 для переработки ПВХ содержит шнековый смеситель во внутреннем пространстве с выпускным отверстием в днище. Крышка резервуара

имеет устойчивое к кислотам внутреннее покрытие из полиуретана, оборудована термометром, манометром, газовым клапаном, открываемым при давлении, равном 1,3 бар, и пригодна для загрузки отходов полимеров и для приема тяжелой фракции масла, транспортируемой обратно из основного реактора. Смесь дегалогенированных полимеров выгружается через отверстие в днище в основной реактор №5. Теплоноситель, протекающий в нагревательной рубашке, представляет собой переносящее тепло масло, поступающее из теплообменника №7. Дымовые газы выпускают через дымовую трубу №8. Производительность реактора, изображенного на рисунке, равна 1 т/ч отходов полимеров, содержащих ПВХ, + 400 литров тяжелой фракции масла (это реактор периодического действия объемом 2 м³). Выделяющийся газообразный HCl перемещают в противоточные абсорберные устройства №3 на основе воды через газовойпускной патрубков, причем трубопровод также имеет устойчивое к кислотам покрытие из полиуретана. Противоточные абсорберные устройства №3 на водной основе являются простыми колоннами с наполнителем, оборудованными кольцами Рашига. Концентрация производимой соляной кислоты будет определяться результатом измерения плотности в баке №4 для раствора соляной кислоты; как только этот раствор достигнет соответствующей концентрации, он будет перемещен в бак для хранения раствора соляной кислоты. Поэтому этот блок непрерывно потребляет воду и производит раствор соляной кислоты на постоянной основе в зависимости от содержания ПВХ в перерабатываемых отходах полимеров.

Описание основного реактора №5

Смесь дегалогенированного полимера и тяжелого масла направляют из реактора №2 для переработки ПВХ в основной реактор №5. Смесь выдерживается в этом реакторе при температуре, лежащей в диапазоне от 450 до 480°C. При этой температуре происходит деполимеризация; это значит, что длинные полимерные цепи разрываются на более мелкие части с образованием алкановых углеводородов, олефиновых сополимеров и ароматических систем с длиной углеродной цепи до C₁₄, как видно из Фиг.3. Благоприятный диапазон температур можно поддерживать так, что во время процесса разложения температура стенок камеры основного реактора постоянно превышает 480°C, но ни при каких условиях не достигает 600°C. Таким образом обеспечиваются потребности в энергии процессов термического разложения и дистилляции фракций жидкой фазы, которые могут иметь довольно высокие температуры кипения. Основной реактор №5 оборудован специальной смесительной системой, расположенной горизонтально. Вторичный смеситель является шнековым смесителем непрерывного действия, встроенным в желоб, который имеет направление вращения, противоположное направлению вращения первичного смесителя, который имеет гораздо большую поверхность и также является шнековым смесителем. Первичный смеситель гомогенизирует полимерную массу внутри реактора, а вторичный смеситель поднимает более тяжелые фракции из нижней части реактора и удаляет остаточную газовую сажу из реактора в конце реакции. Производительность реактора в примере, изображенном на Фиг.1, равна 1 т/ч суммарного материала. Он содержит два впускных патрубка, один из которых принимает промежуточную смесь продуктов, поступающую из реактора №2 для переработки ПВХ, а второй является впускным каналом для отходов полимеров, которые абсолютно точно не содержат галогенов. Это приемное отверстие можно использовать для приема смесей из параллельно подключенного и синхронно работающего дегалогенизационного реактора. Реактор в этом случае имеет внутренний объем, равный 4 м³ (рабочая емкость или рабочий

объем). Конечным продуктом процесса разложения являются смеси газообразных и парообразных углеводородов, разделяемые в конденсационных системах №№10, 11 и 12, с одной стороны, и газовая сажа, остающаяся в основном реакторе №5, с другой стороны, которую удаляют из реактора с использованием вторичного смесителя. Ее транспортируют с помощью конвейера для газовой сажи во внешний контейнер для хранения.

После основного реактора №5 установлена система для фракционированной конденсации, состоящая из последовательно соединенных конденсаторов (10, 11, 12), где парогазовую смесь, выходящую из реактора, разделяют в соответствии с температурами кипения.

Конструкцию, состоящую из последовательно соединенных конденсаторов, используют для решения проблемы с конденсацией углеводородных паров, выделяющихся в процессе разложения. Осаждение сочетают с операцией разделения, в результате чего в конденсаторных блоках получают масляные производные различного качества, которые отдельно собирают в бак №13 для тяжелого масла, бак №14 для топочного мазута, бак №15 для дизельного топлива и бак №16 для бензина.

Требования к охлаждению у каждой из колонн изменяются в зависимости от состава смеси продуктов, непрерывно изменяющегося в ходе процесса. Эти требования можно обеспечить исключительно путем регулирования температуры и объемной скорости охлаждающей воды, поскольку поверхность является постоянной, а на объемную скорость потока смесей продуктов невозможно повлиять. Дистилляционные колонны соединены последовательно и образуют охлаждающий контур. Паровая фаза, выходящая из реактора, попадает непосредственно в нижнюю часть дистилляционной колонны №10 для тяжелого масла, содержащей всего два холодильных блока. Она выходит из верхней части колонны, затем попадает в нижнюю часть колонны для дизельного топлива. В конечном итоге газ выпускают из верхней части колонны для бензина, и этот продукт сжимают для хранения в резервуаре №18 для хранения газа для использования с целью удовлетворения потребностей в энергии всего процесса. Наиболее холодная вода, поступающая из водяного бака №17, вначале охлаждает парогазовую смесь, входящую в колонну для бензина, а наиболее теплая охлаждающая среда в конце процесса отбирает теплоту конденсации от фракции тяжелого масла.

Описание процессов разложения

Пример

Установку использовали для переработки 1 тонны измельченных отходов полимеров. Также процесс термического разложения, т.е. крекинг, был проведен с использованием чистых отходов полимеров. Особенности процессов видны из Таблицы, приведенной ниже.

Материал	Рабочая температура [°C]	Полученный газ [масс.%]	Полученное масло [масс.%]	Полученная газовая сажа [масс.%]	Комментарий
Смешанный ПВХ	250; 450	6	48,5	11,5	Значительное содержание HCl (ПВХ)
АБС-ПС	420	11	80	9	Значительное содержание ароматических веществ
ПЭ	480	7	75	18	40% олефинов*, 60% парафинов*
ПП	450	6,5	85	8,5	40% олефинов*, 60% парафинов*

* Олефины = ненасыщенные углеводороды;
парафины = насыщенные углеводороды.

Одну тонну измельченных отходов ПВХ и 400 литров полученной ранее тяжелой

фракции масла добавили в реактор для переработки ПВХ. Во время перемешивания рабочую температуру реактора повысили до 250°C посредством непрерывного увеличения подачи тепла. Интенсивное газообразование регулировали с помощью соленоидных клапанов, направляли поток газа в водный противоточный двойной абсорбер, абсорбировали газ и использовали полученную таким образом соляную кислоту в качестве промышленного исходного материала. Расплав дегалогенированного полимера подавали в основной реактор по истечении времени выдерживания, равного 1 часу. Смесь выдерживали при температуре, равной 450°C, в течение часа, при этом различные фракции углеводородов по отдельности конденсировали из интенсивно образующейся паровой фазы с использованием системы последовательно соединенных конденсаторов. В конце процесса крекинга остаточную газовую сажу удаляли из реактора с использованием вторичного смесителя основного реактора.

Одна тонна отходов ПВХ дала 485 кг масляных производных, 115 кг мелкодисперсной газовой сажи с 97%-ным содержанием углерода, 60 кг газообразной смеси углеводородов (использованных для удовлетворения потребности в тепле самой системы) и 340 кг газообразного HCl (последний хранили в виде 20%-ного раствора соляной кислоты). Система работала непрерывно, поскольку дымовой газ из основного реактора использовали для подогрева реактора для переработки ПВХ; другими словами, два реактора работали и обеспечивали друг друга одновременно.

Формула изобретения

1. Способ термического разложения отходов полимеров, содержащих поливинилхлорид, включающий стадии измельчения отходов полимеров, подлежащих переработке, подачи их в дегалогенизационный реактор вместе с тяжелой фракцией масла с получением смеси измельченных отходов полимеров и тяжелого масла с массовым соотношением 1:0,3-0,8, нагревания реакционной смеси до температуры, равной 210-250°C, получения раствора кислоты из газообразного галогенированного водорода, выделяющегося из вещества, удаления этого раствора, подачи смеси, оставшейся в камере реактора, в деполимеризационный реактор, температура которого повышена до по меньшей мере 480°C, но остается ниже 600°C, экстракции образующейся газообразной смеси углеводородов, ее разделения на фракции, конденсации и возвращения части тяжелой фракции масла, отмеченной выше в качестве необходимой для переработки отходов, в дегалогенизационный реактор для получения смеси полимерной крошки и тяжелого масла.

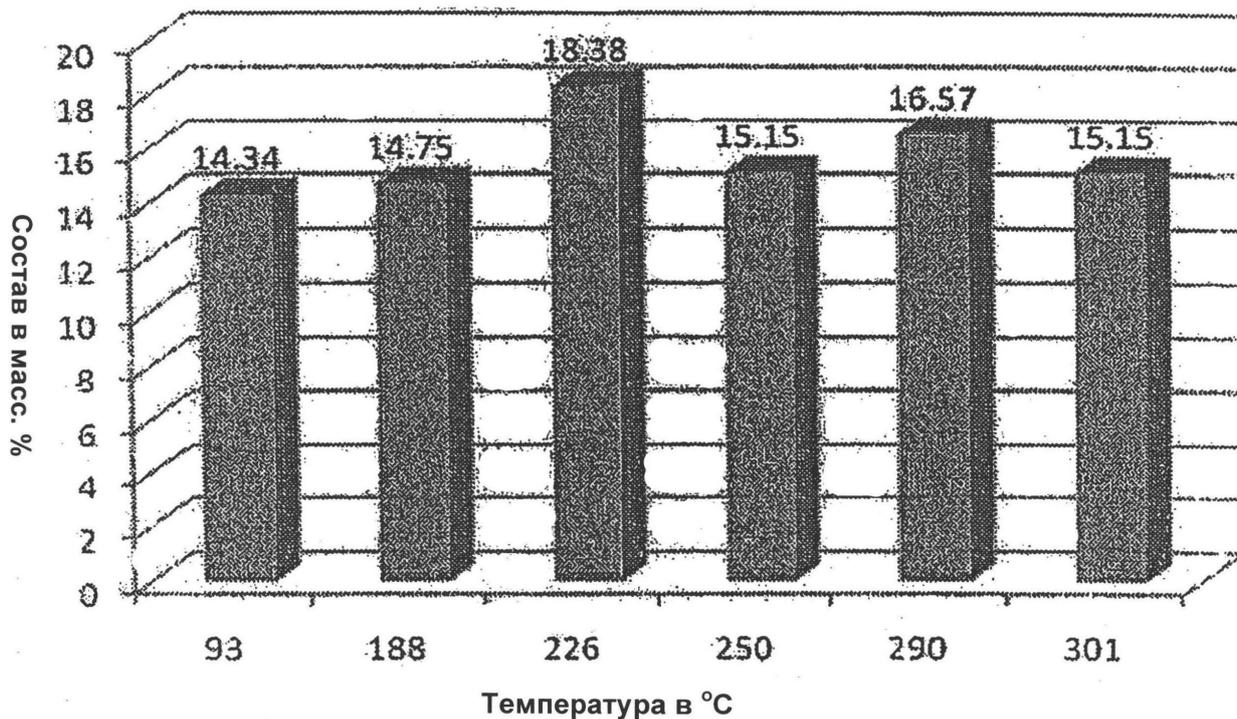
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что массовое соотношение измельченных отходов полимеров и тяжелого масла равно 1:0,4.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что парогазовую смесь, выходящую из камеры реактора, разделяют в системе фракционированной конденсации, состоящей из последовательно соединенных конденсаторов, расположенных после деполимеризационной системы в соответствии с температурами кипения соответствующих компонентов.

4. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что потребность процесса дегалогенизации в теплоте удовлетворяют за счет дымовых газов, происходящих из камеры сгорания деполимеризационного реактора.

5. Способ по п. 3, отличающийся тем, что потребность процесса дегалогенизации в теплоте удовлетворяют за счет дымовых газов, происходящих из камеры сгорания деполимеризационного реактора.

Дистилляционные фракции масляных производных



Фиг. 1

Состав масляных производных, полученных посредством термоллиза смешанных отходов, содержащих ПВХ



Фиг. 3