



(12) 发明专利申请

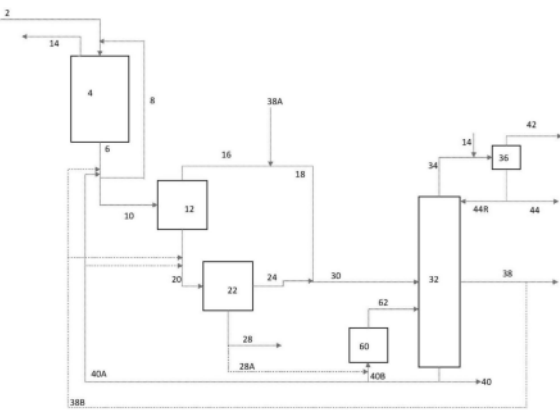
(10) 申请公布号 CN 119365565 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 24

(21) 申请号 202380046453.5
(22) 申请日 2023.04.13
(30) 优先权数据
63/362,929 2022.04.13 US
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2024.12.11
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2023/018505 2023.04.13
(87) PCT国际申请的公布数据
W02023/200961 EN 2023.10.19
(71) 申请人 鲁玛斯科技有限责任公司
地址 美国德克萨斯州
(72) 发明人 D·B·吉利斯 S·查克拉博蒂
M·R·索姆 L·陈
F·A·卡布拉尔斯
(74) 专利代理机构 北京聿华联合知识产权代理有限公司 11611
专利代理师 刘华联
(51) Int.Cl.
C10G 1/10 (2006.01)
C10G 1/00 (2006.01)
C10G 9/00 (2006.01)
C10C 3/00 (2006.01)
权利要求书3页 说明书12页 附图5页

(54) 发明名称
集成的混合塑料热解与重质油产物热裂解

(57) 摘要
本文公开了用于将废塑料和其他废材料转化为有用的最终产物的系统和方法。所述系统集成了塑料热解反应器和液相热裂解反应器,以有利地加工所述废塑料以形成各种烃产物。



要求保护为新的且期望受到专利文件保护的内容如下：

1. 一种用于将废塑料转化为烃产物的方法，所述方法包括：

加热废塑料以形成加热的熔融塑料；

将所述加热的熔融塑料进料至塑料热解反应区；

在所述塑料热解反应区中，将所述加热的熔融塑料加热至热解温度，产生热解油产物和液体沥青产物；

将重质热解油进料至热裂解加热器；

在所述热裂解加热器中，热裂解所述重质热解油，同时将所述重质热解油保持在液相以形成热裂解产物；

将所述热解油产物和所述热裂解产物分离成热解气体馏分、轻质热解油馏分、中质热解油馏分和重质热解油馏分；以及

将所述重质热解油馏分的第一部分作为所述重质热解油来进料至热裂解加热器。

2. 根据权利要求1所述的方法，其包括在所述塑料热解反应区的上游将所述重质热解油馏分的第二部分与所述加热的熔融塑料混合。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法，其中所述塑料热解反应区包括第一级热解反应器和第二级热解反应器，所述方法包括：

在所述第一级热解反应器中，将所述加热的熔融塑料加热至第一热解温度，产生热解蒸气产物和部分转化的熔融塑料；

将所述重质热解油馏分的第三部分与所述部分转化的熔融塑料混合以形成中间重质进料混合物；

在所述第二级热解反应器中，将所述中间重质进料混合物加热至更高的第二热解温度，产生热解产物和所述液体沥青产物；以及

通常分离作为所述热解油产物的所述热解产物和所述热解蒸气产物以及所述热裂解产物，以回收所述热解气体馏分、所述轻质热解油馏分、所述中质热解油馏分和所述重质热解油馏分。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法，其中将所述重质热解油馏分的所述第一部分进料包括：

将所述液体沥青产物的一部分或全部与所述重质热解油混合以形成混合的重质裂解器进料；

取出所述混合的重质裂解器进料的一部分作为重质油产物流；以及

将所述混合的重质裂解器进料的剩余部分作为所述重质热解油来进料至所述热裂解加热器。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法，其中将所述重质热解油馏分的所述第一部分进料包括：

将所述液体沥青产物的一部分或全部与所述重质热解油混合以形成混合的重质裂解器进料；

在真空下分离所述混合的重质裂解器进料以回收真空馏出物和热焦油；以及

将所述真空馏出物作为所述重质热解油来进料至所述热裂解加热器。

6. 根据权利要求3所述的方法，其包括：

回收所述中质热解油馏分的第一部分作为产物;以及
以下中的一项或多项:
将所述中质热解油馏分的第二部分与所述加热的熔融塑料混合;
将所述中质热解油馏分的第三部分与所述部分转化的熔融塑料混合;以及
用所述中质热解油馏分的第四部分使所述热解蒸气产物和所述热解产物中的一者或两者骤冷。

7. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括在所述热裂解加热器的上游过滤所述重质热解油。

8. 根据权利要求4所述的方法,其进一步包括过滤所述混合的重质裂解器进料。

9. 一种用于将废塑料转化为烃的方法,所述方法包括:

在热裂解加热器中,使重质热解油热裂解,同时将所述重质热解油保持在液相以形成热裂解产物;

分离所述热裂解产物和塑料热解油以回收热解气体馏分、轻质热解油馏分、中质热解油馏分和重质热解油馏分;

将所述重质热解油馏分的第一部分作为所述重质热解油来进料至所述热裂解加热器;

将所述重质热解油馏分的第二部分与熔融塑料混合以形成熔融塑料混合物;

在塑料热解反应区中,将所述熔融塑料混合物加热至热解温度,产生热解油产物和液体沥青产物;以及

用所述中质热解油馏分的一部分使所述热解油产物骤冷以形成所述塑料热解油。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述重质热解油包含所述重质热解油馏分的所述第一部分与所述液体沥青产物的一部分或全部的混合物。

11. 根据权利要求10所述的方法,其包括:

将所述混合物的第一部分作为所述重质热解油来进料至所述热裂解加热器;以及
回收所述混合物的第二部分作为沥青产物。

12. 根据权利要求10所述的方法,其包括:

在真空下分离所述混合物以回收真空馏出物和热焦油;以及
将所述真空馏出物作为所述重质热解油来进料至所述热裂解加热器。

13. 一种用于将废塑料转化为较轻烃的系统,所述系统包括:

熔融槽,其被配置用于熔融包含废塑料的进料流以产生熔融塑料;

热解反应区,其被配置用于热解所述熔融塑料以产生热解油反应产物和液体沥青产物;

液相热裂解加热器,其被配置用于使重质热解油热裂解,同时将所述重质热解油保持在液相以形成热裂解产物;

分离系统,其用于分离所述热裂解产物和所述热解油反应产物以回收热解气体馏分、轻质热解油馏分、中质热解油馏分和重质热解油馏分;以及

进料管线,其用于将所述重质热解油馏分的一部分作为所述重质热解油输送至所述液相热裂解加热器。

14. 根据权利要求13所述的系统,其包括用于在所述热解反应区的上游将所述重质热解油馏分的第二部分与所述熔融塑料混合的流送管线。

15. 根据权利要求13或权利要求14所述的系统,其中所述热解反应区包括第一级热解反应器和第二级热解反应器,所述第一级热解反应器被配置成产生热解蒸气产物和部分转化的熔融塑料,所述第二级热解反应器被配置成产生热解油和所述液体沥青产物。

16. 根据权利要求15所述的系统,其包括用于在所述第二级热解反应器的上游将所述重质热解油馏分的第三部分与所述部分转化的熔融塑料混合的流送管线。

17. 根据权利要求13所述的系统,其包括:

用于将所述液体沥青产物与所述重质热解油混合以形成混合的重质裂解器进料的流送管线;

用于回收所述混合的重质裂解器进料的一部分作为重质油产物流的流送管线;以及

用于将所述混合的重质裂解器进料的剩余部分作为所述重质热解油来进料至所述液相热裂解加热器的流送管线。

18. 根据权利要求13所述的系统,其包括:

用于将所述液体沥青产物与所述重质热解油混合以形成混合的重质裂解器进料的流送管线;

分离器,其被配置成在真空下分离所述混合的重质裂解器进料以回收真空馏出物和热焦油;以及

用于将所述真空馏出物作为所述重质热解油来进料至所述液相热裂解加热器的流送管线。

集成的混合塑料热解与重质油产物热裂解

技术领域

[0001] 本公开的实施例总体上涉及将废塑料转化为石化产物、燃料和其他有用的中间体和产物。

背景技术

[0002] 本公开的实施例总体上涉及将废塑料转化为石化产物、燃料和其他有用的中间体和产物。关于回收和再循环塑料废物的需求,已经有快速且日益增长的环境关注。然而,塑料热解技术在行业中处于发展的早期阶段。然而,塑料回收存在若干挑战,包括回收或转化材料的产物的质量,以及期望具有不与不可再生的衍生原料混合的真正循环的最终产物。

发明内容

[0003] 本文的实施例涉及可用于将废塑料转化为石化产物、燃料和其他中间体或最终产物的热化学方法和系统。

[0004] 在一个方面,本文公开的实施例涉及一种用于将废塑料转化为烃产物的方法。该方法包括加热废塑料以形成加热的熔融塑料,并将加热的熔融塑料进料至塑料热解反应区。在该塑料热解反应区中,将该加热的熔融塑料进一步加热至热解温度,产生热解油产物和液体沥青产物。该方法还包括将重质热解油进料至热裂解加热器。在该热裂解加热器中,该方法包括使重质热解油热裂解,同时将重质热解油保持在液相以形成热裂解产物。该方法进一步包括将热解油产物和热裂解产物分离成热解气体馏分、轻质热解油馏分、中质热解油馏分和重质热解油馏分。重质热解油馏分的第一部分用作进料至热裂解加热器的重质热解油。

[0005] 在另一方面,本文的实施例涉及一种用于将废塑料转化为烃的方法。该方法包括在热裂解加热器中使重质热解油热裂解,同时将重质热解油保持在液相以形成热裂解产物。通常将热裂解产物和塑料热解油分离以回收热解气体馏分、轻质热解油馏分、中质热解油馏分和重质热解油馏分。将重质热解油馏分的第一部分作为重质热解油来进料至热裂解加热器。将重质热解油馏分的第二部分与熔融塑料混合以形成熔融塑料混合物。在塑料热解反应区中,将熔融塑料混合物加热至热解温度,产生热解油产物和液体沥青产物。该方法还包括用中质热解油馏分的一部分使热解油产物骤冷以形成塑料热解油。

[0006] 在进一步的方面,本文的实施例涉及一种用于将废塑料转化为较轻烃的系统。该系统包括熔融槽、热解反应区、液相热裂解加热器和分离系统。该熔融槽被配置用于熔融包含废塑料的进料流以产生熔融塑料。该热解反应区被配置用于热解熔融塑料以产生热解油反应产物和液体沥青产物。该液相热裂解加热器被配置用于使重质热解油热裂解,同时将重质热解油保持在液相以形成热裂解产物。并且,分离系统被配置用于分离热裂解产物和热解油反应产物以回收热解气体馏分、轻质热解油馏分、中质热解油馏分和重质热解油馏分。该系统还包括用于将重质热解油馏分的一部分作为重质热解油输送至液相热裂解加热器的进料管线。

[0007] 其他方面和优点将根据以下描述和所附权利要求中变得显而易见。

附图说明

[0008] 图1图示了根据本文公开的一个或多个实施例的用于塑料热解的系统的简化过程流程图。

[0009] 图2图示了根据本文公开的一个或多个实施例的用于塑料热解的系统的简化过程流程图。

[0010] 图3图示了根据本文公开的一个或多个实施例的用于塑料热解的系统的简化过程流程图。

[0011] 图4图示了根据本文公开的一个或多个实施例的用于塑料热解的系统的简化过程流程图。

[0012] 图5图示了根据本文公开的一个或多个实施例的用于塑料热解的系统的简化过程流程图。

具体实施方式

[0013] 本文的实施例涉及将废塑料转化为有用的石化产物、燃料和其他中间体或最终产物的热化学方法。更具体地,本文的实施例涉及经由包括塑料热解和热裂解的集成过程来转化废塑料。本文的实施例还可以涉及塑料(和其他废物流)热解与重质油产物热裂解的集成,以产生用于在乙烯液体裂解器中加工的合适的液体产物。

[0014] 本文的实施例可以包括塑料热解,随后分离出热解产物重质油组分,并且将重质油组分再循环回到塑料进料熔融段并在高苛刻度热裂解段中热裂解重质油。将热裂解产物与热解段产物合并。在一些实施例中,可以将未转化的重质油再循环至消失,并且将所产生的任何不期望的组分(诸如热焦油)从集成过程中清除。在其他实施例中,重质油产物可以与来自热解反应器(“第一级”)的部分转化的塑料组合,并且合并的流热裂解,其中其部分进料作为重质油产物产生。在又其他实施例中,可以将重质油产物真空分馏,产生较小体积的沥青产物,并且可以将回收的可蒸馏产物进料至热裂解段用于进一步转化。集成过程的这些和其他实施例在附图中图示并在下面进一步描述。

[0015] 可热解以形成废塑料热解油的聚合物可以包括热塑性塑料、热固性塑料和弹性体。例如,进行热解以形成废塑料热解油的废材料可以包含聚苯乙烯、聚丙烯、聚苯硫醚、聚苯醚、聚乙烯、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚甲醛、聚醚砜、聚碳酸酯、聚苯并咪唑、聚乳酸、尼龙和丙烯酸聚合物(诸如聚甲基甲基丙烯酸(PMMA))以及许多其他热塑性塑料。本文中有用的废塑料热解油也可以由本领域已知的各种不饱和或饱和弹性体和橡胶形成,诸如聚丁二烯、异戊二烯、苯乙烯-丁二烯、乙烯乙酸乙烯酯以及许多其他。本文的实施例可以足够稳健以加工一定量的含杂原子聚合物,包括上面列出的那些以及本领域已知的其他聚合物;然而,所得废塑料热解油的杂原子含量通常应为但不限于小于2重量%,诸如小于1重量%或小于0.5重量%。

[0016] 可以使用根据本文实施例的系统将废塑料转化为热解油。该系统可以包括作为主要部件的熔融槽、塑料热解反应器或塑料热解反应器组和热裂解器。该系统还可以包括废塑料进料系统、热解油分离系统和一个或多个加热系统,如下文将描述的。

[0017] 一般而言,废塑料进料系统是被配置成向熔融槽提供废塑料进料的系统,并且没有特别限制,因为可以使用许多不同的配置。在一些实施例中,废塑料进料系统可以包括进料斗,该进料斗可以填充有一定量的废塑料,例如呈碎片、粒料、薄片、细化纤维、切碎的塑料的形式,以及可能从废塑料的回收商或其他供应商处收到的其他形式的废塑料。进料斗可以流体连接至螺旋输送机或用于计量废塑料并将其输送至熔融槽的其他装置。在一些实施例中,废塑料进料系统可以包括挤出机,其可以是单螺杆或双螺杆类型,并且可以通过由马达供应至旋转螺杆的机械能的粘性耗散来加热并部分或完全熔融废塑料。

[0018] 一般而言,期望限制进料至熔融槽和热解反应器的水和氧气的量。螺旋输送机和/或进料斗或相关联的流送管线可以连接至热氮气供应系统,使得聚合物可以被加热至足以除去水的温度,但不会高至熔融聚合物,从而排出含有水蒸气和任何可能被置换的氧气的氮气流。

[0019] 然后将干燥的废塑料进料至熔融槽,其中将废塑料加热至足以熔融塑料但足够低的温度以避免废塑料的任何显著转化,因为优选控制反应以及经由在热解反应器中转化得到的反应产物。在一些实施例中,废塑料可以在挤出机中加热并且可以在加热的、部分熔融的或完全熔融的条件下进料至熔融槽。然后将废塑料在熔融槽中加热或进一步加热至约200°C至约375°C的范围内的温度,诸如约300°C。熔融塑料的温度应足够高以熔融塑料并提供具有所需粘度的熔融塑料,以促进单元操作之间的运输,但是,如上所述,应足够低以限制或避免塑料在熔融槽内的转化。

[0020] 熔融槽可以是搅拌容器。该容器可以包括用于接收来自废塑料进料系统的包含废塑料的进料流的入口,以及用于输送或输出所得熔融塑料的出口。在一些实施例中,熔融槽或熔融系统可以包括用于接收从塑料热解反应器流出物中回收的重质油再循环流的入口,其中重质油可有助于熔融系统中废塑料的加工和熔融。熔融槽还可以包括蒸气出口,用于排出在熔融槽中产生的或从废塑料排出的任何气体,诸如可能随进料夹带的或由废塑料的加热产生的气体。熔融槽容器可包括用于将废塑料从进料温度加热至熔融温度的加热系统。加热系统可以包括外部夹套和内部盘管中的一者或两者,以提供用于熔融废塑料的热量。

[0021] 在废塑料熔融之后,可以将熔融塑料进料至热解反应器或热解反应器组,以将熔融塑料转化为热解油产物和沥青产物。本文的实施例可以利用单级塑料热解反应器,例如具有目标50%至80%转化率的单个反应器,或者可以包括串联、并联或两者的多个反应器。

[0022] 单级塑料热解反应器可以包括被配置成接收熔融塑料的入口、用于回收热解油和热解气体的第一出口、以及用于回收沥青产物的第二出口。热解反应器还可以包括被配置成将熔融塑料从入口温度加热至热解温度的加热系统。熔融塑料可以在热解反应器内加热至例如约350°C至约700°C,诸如约370°C (700°F) 至约675°C (1250°F)、诸如350°C (662°F) 至550°C (1022°F) 范围内的温度,并且在约0.3 barg (4 psig) 至约1.4 barg (20 psig) 的范围内、诸如约0.4 barg (6 psig) 的压力下。

[0023] 在一些实施例中,热解反应器加热系统包括预热段和反应段(当本文讨论反应器时,段、区或级可以互换使用)。预热段可被配置成将熔融塑料加热至第一热解温度,目标是低转化率,诸如5重量%至20重量%转化率,例如10重量%转化率(除非另有说明,否则本文中的转化率为重量%)。在预热段之后,熔融塑料在反应段中进行加工,以将大部分塑料转

化为热解油。热解温度和停留时间可以将反应段转化率目标为30重量%至80重量%转化率的范围内,诸如70重量%转化率。在一些实施例中,废塑料向热解气体和热解油的总转化率可以是例如大于80重量%、大于85重量%、大于90重量%、并且高达95重量%或97重量%,其中剩余的废塑料可以作为沥青产物从热解反应器中回收。

[0024] 在其他实施例中,热解反应组包括两个串联的反应器。在第一反应级中,类似于上述实施例反应器,可以控制条件以目标50%至70%的转化率。然后将来自第一反应级的包括聚合物熔体和其他液体的未转化的残余物进料至第二反应级,在其中转化率进一步增加,诸如增加至70%-93%或更高,并且产生称为沥青的重质残余液体副产物。然后可以将来自两个反应级中的每一者的热解蒸气产物合并和分离,如下文将进一步描述的。

[0025] 在一些实施例中,热解反应组可以包括多个并联的第一级反应器和多个并联的第二级反应器。由于来自第一级反应器的热解气体的转化和回收,以及液体/聚合物熔体体积的相关减少,可以将来自两个、三个、四个或更多个第一级反应器的未转化残余物进料至单个第二级反应器。因此,例如,具有四个、六个或八个第一级反应器的反应器组可以提供进料至两个、三个或四个第二级反应器的聚合物熔体流出物。

[0026] 随着加热,熔融塑料可以分解成短链石油烃,其可以在分离系统中回收和分离。期望地,本文的实施例产生沥青产物,并因此限制由塑料的热解形成的焦炭或炭的量。在一些实施例中,可以限制或控制热解反应器内熔融塑料的加热,使得小于1重量%的废塑料转化为焦炭或炭;在其他实施例中小于0.5重量%;并且在又其他实施例中小于0.2重量%。限制炭形成可以提供较长的反应器运行长度以及更有价值和更一致的沥青产物的产生。可以提供控制系统来控制热解反应器加热系统,提供有利于沥青产物的产生并且低于将形成任何显著的炭或焦炭的温度的加热曲线或加热温度。

[0027] 可以将从热解反应器回收的热解油进料至分离系统以将热解反应流出物分离成两种或更多种馏分。分离系统可以包括一个或多个蒸馏塔。还可以提供预闪蒸罐以将热解反应器流出物分离成进料至蒸馏塔的液体进料和蒸气进料。在一些实施例中,从热解反应器回收的热解反应产物可以基于沸点分离成热解气体馏分、轻质热解油馏分、中质热解油馏分和重质热解油馏分。

[0028] 为了促进聚合物的混合和熔融,本文的实施例可包括设置在熔融槽出口和热解反应器入口之间的分流器,其被配置成将熔融塑料分成第一部分和第二部分。第一部分可以进料至热解反应器入口。第二部分可以进料至混合系统,该混合系统被配置成将熔融塑料的第二部分与废塑料混合。该混合系统可以被配置为废塑料进料系统的一部分,诸如通过在螺旋输送机中将废塑料固体与熔融塑料混合;在其他实施例中,该混合系统可以设置在熔融槽入口的上游和废塑料进料系统的下游。

[0029] 在一些实施例中,从热解反应器和分离系统回收中间体,将热解反应流出物骤冷。例如,在一些实施例中,轻质热解油、中质热解油或重质热解油可用作骤冷介质,从而降低热解反应器流出物的温度并减慢或停止否则可能在运输至分离系统期间发生的任何后反应。以这种方式,可以避免塑料的过度裂解和热解气体的过量产生,从而提供更高的液体热解油回收率。因此,本文的系统可以包括用于将中质或重质热解油分成第一部分和第二部分的分流器(其可以是具有相关阀门的简单三通或管道),以及用于将部分中的一者与从热解反应器回收的热解反应产物混合的骤冷系统。

[0030] 为了进一步提高从熔融槽回收的熔融塑料的可运输性,本文的方法可以包括将熔融塑料与重质或中质热解油的一部分混合。例如,可以使用分流器将重质热解油分开,并且可以将重质热解油的一部分作为稀释剂再循环并在混合系统(其可以是例如流动三通、静态混合器、或小型搅拌容器)中与熔融塑料混合。在其他实施例中,例如,可以使用分流器将中质热解油分开,并且可以将中质热解油的一部分作为稀释剂再循环并在混合系统中与熔融塑料混合。混合系统可以设置在熔融槽的下游和热解反应器的上游。在一些实施例中,混合系统设置在熔融槽和熔融塑料分流器之间。

[0031] 在一些实施例中,重质油产物或其一部分可以作为产品出售。在其他实施例中,诸如在反应器组包括第一级反应器和第二级反应器的情况下,重质油流可以有利地在第二级反应器中加工,进一步将重质油流转化为较轻产物。然而,即使在第二级反应器中具有更高苛刻度的条件,重质油产物产率也可以高达进料的20重量%或更高。

[0032] 为了限制重质油产物产率,在又其他实施例中,可以将重质油产物或其一部分进料至单独的热裂解反应器并在其内加工,通过高苛刻度液相热裂解加热器转化重质油产物,由此可以获得该流的高转化率。然后可以将所得热裂解流出物进料至分离系统,以将裂解产物与塑料热解反应器流出物一起分离。除了限制所产生的低价值重质油产物的数量之外,液相热裂解的另一个优点是在分离区中回收并作为稀释剂进料至熔融段的所得重质油更具芳香族性。因此,重质油的较高芳香族含量可以具有增加的塑料溶解能力,从而改善熔融塑料流变性,改善熔融段操作、热传递,并减少熔融段结垢倾向。

[0033] 热裂解反应器的进料可以包括从产物分离中回收的重质油。在一些实施例中,热裂解器的进料可以包括从产物分离中回收的重质油以及从塑料热解反应器中回收的未转化材料(沥青或热解残余物或部分转化的塑料)。

[0034] 可用于本文的实施例的液相热裂解反应器可以包括高温过滤系统以除去任何颗粒。在一个或多个实施例中,反应器可以是热裂解加热器,其中反应在外部加热至升高的温度的管状盘管中发生。在一些实施例中,可以使用热裂解加热器和其后的均热滚筒的组合。这些实施例可以增加反应停留时间并有利于在降低的温度下操作热裂解加热器。在其他实施例中,可以使用鼓泡床反应器,其中反应在具有向上流动的容器内发生。在又其他实施例中,反应器可以包括使用热解轻质馏分或中质馏分的骤冷系统以停止可以使用的任何后反应。这种骤冷系统可以限制不期望的轻质气体诸如甲烷的产生。

[0035] 可提供沥青吹扫流以避免系统内沥青的积聚。在本文的一些实施例中,在热裂解反应器中转化之前,可以过滤重质油或合并的重质油和沥青(或部分反应的塑料)流以除去可能促进热裂解反应器结垢的任何不期望的固体。在此实施例中,沥青吹扫流将含有重质油和沥青两者并且可以在过滤的上游或下游回收。在其他实施例中,可以将重质油或合并的重质油和沥青流真空闪蒸或真空蒸馏,以使重质产物最小化并清除任何热焦油,将馏出物真空瓦斯油进料至热裂解加热器以进行如上所述的加工。

[0036] 在一些实施例中,热交换器也设置在将熔融塑料从熔融槽运输至热解反应器的流送管线上。热交换器可被配置成加热熔融塑料或维持熔融塑料的温度,以维持至下游系统的流动性。在将熔融塑料与再循环中质或重质热解流混合之后也可能需要加热,以将熔融塑料维持在期望的温度。

[0037] 如上所述,本文的热交换系统可以包括具有加热套和加热盘管的熔融槽、氮气加

热器和熔融塑料热交换器。可以使用热交换介质向这些中的每一者提供热量。热交换介质可以例如使用燃烧加热系统、太阳能加热系统或电加热系统来加热。燃料可以被供应到燃烧加热系统,并且可以是外部燃料供应,或者可以是内部燃料供应,诸如从分离系统回收的热解气体。热交换介质可以经由闭环系统提供,热交换介质例如以期望的速率从火焰加热器循环到每个相应的用户,并且然后返回到燃烧加热器以继续加热、循环和使用。

[0038] 对于加工含氯聚合物和其他含卤素聚合物(诸如PVC)的系统,本文的实施例可以包括用于提供将与卤素反应并促进卤素去除的试剂的化学注入系统。无机和有机氯化物以及其他卤化物(氟化物、溴化物)通常存在于所有类型的塑料中,通常但不限于作为添加剂、粘合剂、阻燃剂和残留催化剂存在。这些卤化物通过在熔融槽中离解以形成氯化氢或氟化物或溴化物而被部分去除,作为排出气体从熔融槽或熔融蒸气分离器中回收,并使用氯化物去除系统进行处理。剩余的卤素可以使用原位碱性化学注入来去除。化学注入可以进入聚合物熔体中,诸如在热解反应器的上游或直接注入到热解反应器中。为此目的使用碱性化学品,其通常为但不限于无水石灰、苛性钠、氧化铝、碳酸钙或氧化镁。例如,制备碱性化学品的浆相溶液并将其注入热解反应器中,其中提供在260°C至540°C(约500°F至约1000°F)的范围内的温度和在5分钟至60分钟的范围内的停留时间,以使有机卤化物与碱性化学品反应以形成盐,从而从热解产物油和气体中除去盐。生成的碱性盐和未反应的碱性化学品与沥青一起从热解反应器底部提取。

[0039] 在一些实施例中,碱性化学品注入系统可以包括用于形成石灰浆的石灰进料系统。石灰浆可以例如通过将石灰与重质或中质热解油的一部分混合来形成。然后可以将石灰浆进料至混合系统以将石灰浆与熔融塑料混合。石灰混合系统可以设置在热解反应器的上游,并且在一些实施例中设置在熔融塑料分流器的下游。在流送管线和热解反应器中,石灰可以与熔融塑料中所含的氯反应,产生氯化钙,其可以与来自热解反应器的沥青产物一起回收。可以以类似的方式使用其他碱性化学注入试剂。

[0040] 图1中展示了根据本文的实施例的热化学过程的简化过程流程图。可以将塑料废物进料2进料至熔融区4,产生被进料至塑料热解反应区域5并在其内转化的聚合物熔体。塑料可以转化为热解油,该热解油可以包含各种烃,诸如轻质(C1至C4)烃、石脑油系列烃、柴油系列烃和较重质烃,可能高达沥青。沥青可以作为副产物流28回收,并且剩余的转化产物可以作为热解油30回收。然后可以将热解油30进料至蒸馏和分离区域7,用于将热解油分离成各种烃馏分,诸如前述的轻质烃42、石脑油44、柴油或轻质油馏分38以及重质油馏分40。轻质烃42的一部分或全部,诸如C1或C1-C2或C1至C3、C4、C5、C6或C7烃,可以再循环至热解反应区域5以用作与反应器和/或加热器(未展示)相关联的燃烧器(也未展示)的燃料。根据需要或者如果需要的话,较重质产物也可以再循环到热解反应区域5;例如,可以将石脑油、柴油或重质油馏分进料至热解反应区域5并用作稀释剂流或骤冷流,如下文将进一步描述的。

[0041] 如上所述,反应区5可以包括一个或多个串联和/或并联的反应器。在一些实施例中,反应器区域5可以包括产生作为蒸气回收的热解油和未转化的(沥青)馏分的单级反应器。其他实施例可以包括两个或更多个串联或并联的反应器,或者三个或更多个串联和并联的反应器,诸如将未转化的材料进料至单个第二级反应器的两个第一级反应器。类似地,分离区7可以包括一个或多个串联和/或并联的分离器(闪蒸罐、汽提塔、蒸馏塔等)。因此,

针对图1以及本文的其他图所描述的一般流程方案不限于基于反应器配置或分离配置,并且甚至在展示或描述了两个反应器配置或单个分离器配置的情况下,本文的实施例设想了用于单个或多个反应器系统以及单个或多个分离器配置的类似流程方案。

[0042] 仍参考图1,更详细地描述了展示的流程方案,切碎的塑料2可被传送至位于熔融槽4顶部附近的进料区域。然后通过原料螺旋输送机(未示出)将塑料引导至熔融槽4。在一些实施例中,原料螺旋输送机可以用挤出机代替或者另外包括挤出机,并且塑料原料可以通过挤出机的作用被加热。在进料至熔融槽之前,切碎的塑料可以与来自熔融槽底部的回收的熔融塑料8的一部分合并。然后将合并的塑料进料在熔融槽内加热,诸如加热至232°C至343°C (450°F至650°F) 的温度,例如300°C (573°F)。可以通过使用循环通过熔融槽的外部槽夹套(未示出)以及内部盘管(未示出)的热的热流体或熔融盐来使熔融槽达到一定温度。替代性地,可以通过电加热元件或通过加热夹套中循环热烟道气来加热槽。熔融塑料可以通过内部熔融槽搅拌器(未示出)彻底混合。

[0043] 在一些实施例中,然后将熔融聚合物6从熔融槽4回收、泵送并在熔融热交换器(未示出)中相对于热的热流体进一步加热并进料至熔融蒸气分离器(未示出)。可以通过控制到熔融热交换器的热的热流体的量来设定到分离器的进料温度。在熔融槽中产生的任何蒸气可作为与熔融聚合物分离的废气14来回收。在一些实施例中,重质热解液体产物40A和/或中质热解液体产物38B可以用作稀释剂,添加至熔融槽内的熔融塑料中或在热解反应区域5上游的合适位置处。这种稀释剂还直接向塑料熔体提供热量,补充熔融固体塑料所需的总热负荷。可以改变再循环稀释剂的浓度以优化热输入并保持熔融塑料流动。

[0044] 然后,可以将熔融塑料的第一部分10引导至第一级热解反应器12的入口,在那里可以将其进一步加热和热解。泵送的熔融塑料的第二部分8,诸如在熔融热交换器(未示出)中加热之后,可以再循环回到熔融槽并且与来自进料包的新鲜塑料合并。在一些实施例中,可以在与中质热解液体或重质热解液体(38B、40A)混合之后回收返回到熔融槽的部分。

[0045] 从熔融槽和/或熔融蒸气分离器(未示出)回收的任何排出气体14可以合并并引导至氯化物去除系统(未示出)。氯化物去除系统可以包括碱洗塔或水洗塔以完全中和氯化氢或产生盐酸的副产物(未展示)。氯化物可以存在于排出气流中,并且可能期望在将所得蒸气14A与来自分离塔的进料至塔顶冷凝器36的塔顶蒸气34合并之前除去氯化物。

[0046] 可以将熔融塑料10缓慢地进料至第一级塑料热解反应器12中的进料分配器(未示出),在那里熔融塑料被加热并转化。还可以将碱性试剂引入到热解反应器中。通过来自气体燃烧器的热烟道气循环通过外部夹套,可以将熔融塑料加热至例如在约350°C至677°C (约662°F至约1250°F)、诸如370°C至550°C (约700°F至1022°F) 的范围内的温度,并且在约4psig至约20psig的范围内、诸如约6psig的压力下。随着加热,熔融塑料可以分解成短链石油烃,其可以在蒸馏和分离区域7中分离。

[0047] 根据本文的一些实施例的第一级塑料热解反应器可以分成两个区,包括第一(加热)段和第二(反应)段。第一段可以包含预热区,其目标是温度升高至第二级反应条件,同时提供低转化率,诸如5%-20%转化率,例如10%转化率,以及反应段,其目标是30%-80%转化率,例如40%-70%转化率,诸如约60%转化率(重量基础)。第二段是液体产物最大化区,在上述温度下操作,其中最终转化以较长的停留时间完成。可以控制第二段中的温度以避免焦化,从而有利于液体沥青产物的产生。下部热解反应器搅拌器(未示出)混合沥青产

物,并且还可以去除反应器的壁和底部上的任何固体。

[0048] 热解油可以经由流动流16从反应器12中回收。在一些实施例中,从热解反应器12中取出热解蒸气产物16,其中将其在热解反应器蒸气骤冷混合器中与从分离塔32的侧抽出物38回收的冷却的中质热解馏分液体38A的一部分一起骤冷。然后,在进料至分离塔32之前,将骤冷的热解蒸气18送到预闪蒸罐(未示出)。将来自第一段的未转化的残渣20引导至第二反应段22,在其中转化率进一步增加,产生第二热解蒸气产物24和重质残余液体副产物28沥青。来自两个反应段的蒸气产物单独地或合并以形成流30,如图所示,并且根据产物的最终目的地,根据需要进料至分离区32以进行分离。当单独进料时,第二热解蒸气产物24也可被骤冷。

[0049] 在不进一步加工沥青的实施例中,为了防止在反应器内积聚,将来自反应器底部的热沥青产物28移出并经由热解反应器22底部螺旋输送机(未示出)送至沥青罐(未示出)。来自热解反应器的沥青产物28可以通过与来自预闪蒸罐(未示出)的重质热解馏分液体的滑流(未示出)混合来冷却,这也部分地降低了沥青产物的粘度。沥青罐可以通过环境空气冷却至低于205°C(低于约400°F)但高于软化点。

[0050] 在一些实施例中,分离系统7可以包括一个或多个蒸馏塔。在一些实施例中,分离系统7可以包括预闪蒸罐和一个或多个蒸馏塔以及其他部件。可以将来自热解反应器12、22的塔顶馏出物的骤冷的热解产物18、24进料至蒸馏和分离区域7中的预闪蒸罐(未展示)。从预闪蒸罐滴出的任何重质热解馏分液体可被泵送并与分离塔32底部40合并。来自预闪蒸罐的该重质热解馏分液体的一部分也可被送回到沥青罐(未展示)以冷却和降低来自热解反应器的沥青产物的粘度,如上所述。将闪蒸罐的塔顶馏出物作为进料进料至分离塔。一些实施例的分离塔可以包括在顶部段中的浮阀塔板、在中间段中的填充床和在底部段中的挡板塔板。该塔的主要目的是将热解反应器流出物16、24(18、30)分离成热解气体42、轻质热解馏分44、中质热解馏分38和重质热解馏分40。

[0051] 分离塔32的总塔顶蒸气34可以与来自苛性罐(未示出)的经处理的排出气流14A合并,然后在其进入回流罐36之前在塔顶冷凝器中靠冷却水部分冷凝。然后将来自回流罐的轻质热解液体馏分通过轻质热解馏分泵泵送,其中一部分44R作为回流送回塔的顶部。将剩余的轻质热解产物44作为产物回收,并且在一些实施例中,将抗氧化剂注入该流中。在一些实施例中,轻质热解产物可以作为侧抽出物从分离塔的上部塔板取出,并且在此类实施例中,塔可以在全回流下操作。

[0052] 来自回流罐36的任何轻质烃和不凝物42可被送至热解气体压缩机组(未示出),在其中其被压缩并且然后被冷却。然后,冷却的热解气体可以被送到热解气体蓄积器(未示出),在热解气体蓄积器中,其可以与燃料气体补充物混合,诸如在启动和关闭期间可能需要的。来自蓄积器的废气然后可以被送到热流体包(未示出)和热解反应器燃烧器(未示出)以用作具有燃料燃烧加热器的实施例的燃料气体。

[0053] 中质热解馏分产物作为侧抽出物38从分离塔32的中间段取出。然后泵送中质热解产物38,其中一部分可以再循环回到分离塔以在冷却之前洗涤蒸气进料。中质热解馏分冷却器(未展示)可用于冷却剩余余量,并且剩余余量的一部分38A可以再循环回到热解反应器蒸气骤冷混合器以用作热解反应器蒸气的骤冷液体。剩余部分可以作为产物回收,并提供将抗氧化剂注入到该流中。

[0054] 塔再沸器负荷可以通过在再沸器(未示出)中循环热的热流体来提供。来自塔底部的重质热解馏分产物40(其是重质烃的混合物)可被泵送,然后与来自预闪蒸罐的重质热解馏分合并,并在被送至储存之前通过重质热解馏分冷却器(未示出)冷却。

[0055] 如上所述,重质热解馏分产物40的一部分40A和/或中质热解馏分38的一部分38B可再循环回到熔融槽或熔融段处的合适位置,并与从熔融槽4回收的熔融塑料混合。

[0056] 热解气体42或其一部分可用于点燃热的热流体加热系统(未示出)中的燃烧器和热解反应器燃烧器(未示出)。然而,原始热解气体可能含有烯烃和二烯烃。在一些实施例中,可以将原始热解气体冷冻,然后分馏以回收所有比C2或C3重的化合物。在其他实施例中,整个原始热解气体产物流42可被压缩并作为产物回收。

[0057] 本文的实施例依赖于塑料原料的热化学分解(热解)来产生各种等级的气体和液体产物。将固体塑料颗粒引入熔融槽中,随后与反应器串联。这些容器中的每一个都是热加热的。在熔融槽的情况下,热量由循环的热热流体流提供。反应器可以通过一系列燃气燃烧器进行热加热,这些燃烧器提供燃烧器烟道气对可以用低熔点金属夹套的容器壁的直接冲击。护套内的金属熔化以提供均匀的加热。

[0058] 该过程的热机制本质上是非催化的,并且通过热破坏来破坏塑料原料中的聚合物键。热分解的程度与熔融槽和反应器的温度有关。通常,温度越高,原料塑料的热分解量就越大,并且产物的分子量就越低(即,聚合物链被分解成具有较少碳原子的较小区段)。因此,所使用的工艺温度是在过高(导致较高的气体产生和较轻的低粘度液体产物)与过低(导致较低的气体产率和较重的高粘度液体产物)之间的平衡动作。

[0059] 原料塑料组成的变化将影响用于操作熔融槽和反应器的优选温度。特别地,原料中的PVC以及高密度PP和PE的量的增加将需要提高温度。类似地,原料中的低密度PP和PE的量的增加以及PVC的量的减少将能够使用较低的工艺温度。

[0060] 在熔融和热解之后,本文的实施例然后使用分馏来将气体和液体分离成期望的产物和中间体流。本文的实施例可提供以下产物构成:(i)可燃热解气体;(ii)具有与未经处理的野生石脑油或汽油类似的物理和化学性质的较轻液体产物;(iii)具有与未经处理的柴油和重质油类似的物理和化学性质的较重液体产物;以及(iv)可与来自其他精炼工艺的沥青质共混的重质液体沥青产物。

[0061] 本文的实施例的一个优点是其处理塑料原料组成和容量的变化的简单性和灵活性。进一步地,由于本文的方法的实施例不需要添加任何催化剂或添加剂,因此该方法需要相当简单的主要过程控制(即,温度)来控制产物产率和性质。

[0062] 如果需要,可以调整工艺温度以反映塑料原料组成的变化。同时,塑料原料中PVC和PET的量可理想地最小化。PVC塑料较难熔融和分解;分解产物还会释放出氯气(其从熔融槽中排出,然后通过与水接触而去除)。残留的氯可能最终也会污染液体产物流,这是不希望的。PET分解倾向于将含氧化合物释放到产物流中,其也是不期望的污染物。

[0063] 如上文针对图1所述,存在两个串联的反应段,其后是轻质气体(例如,LPG)回收/燃料气体分离段和液体产物分离段。有时将气体产物进一步分离以产生燃料气体和LPG产物。第一反应段前面是熔融段,用于熔融进入的切碎的塑料,提供切碎的废塑料进料的熔融和有限转化。为了帮助废塑料进料,重质油再循环流可以与进入的废塑料进料在熔融段内混合。这导致重质油通过热解段的再循环。通常,50%至70%的总转化率发生在热解第一级

段。将来自第一段的未转化的残渣引导至第二反应段,在其中转化率进一步增加并产生重质残余液体副产物(沥青)。根据产物的最终目的地,根据需要将来自两个反应段的转化产物合并和分离。通常,轻质气态产物将用作工艺燃料和出售的宽沸程液体产物。

[0064] 例如,对于液体进料乙烯裂解器的销售,重质油产物(其也用于帮助熔融切碎的塑料进料)作为单独的产品出售。然而,这种塑料衍生产品的市场通常是有限的,并且在许多情况下,当直接出售给乙烯裂解器时,与其他液体产物的价值相比,将以很大的折扣出售。

[0065] 重质油流也可被引导至塑料热解反应器段第二级,其将比重质油流被引导至第一级时具有更高的转化率,因为引导至第一级的重质油流的大部分与第一级产物一起被闪蒸出,并且第二级在较高的温度和苛刻度下操作。这是启用此操作的独特配置。然而,在本文的实施例中,第二级的苛刻度可能不足以将重质油产物完全转化为较轻的产物。因此,重质油产物产率可以是进料的10重量%至20重量%。图2至5所示的实施例可以增加、最大化或完全转化该重质油产物,以改善较高价值的可裂解原料的产生,并因此改善由本文的系统产生的产物的价值。

[0066] 现在参考图2,展示了根据本文的实施例的用于转化塑料废物的系统的简化流程图,其中相同的附图标记表示相同的部件。如关于图1所述,废塑料进料2可以在熔融槽4中熔融并进料至反应器12、22。然后将作为蒸气产物16、24回收的所得热解油分离以产生前述轻质气体馏分42、石脑油馏分44、中质油或柴油馏分38和重质油馏分40。

[0067] 类似于图1的实施例,重质热解油40的一部分40A可再循环用于与从熔融槽4进料至第一级反应器12的聚合物熔体和/或从第一级反应器进料至第二级反应器22的聚合物熔体混合。另外,如图2所示,重质热解油的一部分40B可进料至热裂解反应器60并在其内加工,通过高苛刻度液相热裂解加热器转化重质油产物,由此可以获得该流的高转化率。然后将所得热裂解流出物62进料至分离系统32,以将裂解产物与塑料热解反应器流出物一起分离。除了限制所产生的低价值重质油产物的数量外,液相热裂解和普通分离组的另一个优点是在分离区回收并作为稀释剂进料至熔融段的所得重质油更具芳香族性。因此,重质油的较高芳香族含量可以具有增加的塑料溶解能力,从而改善熔融塑料流变性、改善熔融段操作并减少熔融段结垢倾向。

[0068] 在一些实施例中,也可以将从反应区回收的沥青馏分28的一部分28A进料至液相热裂解反应器60。替代性地,如图3所示,沥青流28A可以与重质热解油馏分40B合并,沥青清除物作为合并流的一部分64B被回收。为了限制结垢,进料至液相热裂解反应器60的重质油或合并的重质油和沥青流可以在过滤器(未示出)中过滤以除去任何不期望的固体。

[0069] 在图2和3所示的流程方案中,将重质油产物转化为所需的乙烯裂解器原料。这是通过重质油产物在热裂解段中的热裂解来实现的。采用该流程方案,重质油产物通过高苛刻度液相热裂解加热器进行转化,由此通过再循环设计获得该流的高转化率,从而控制每道转化率以使热裂解设备中的任何潜在结垢最小化并使对乙烯裂解器液体原料的产物选择性最大化。为了进一步防止热裂解设备结垢,可以过滤重质油进料以除去不期望的固体。

[0070] 相对于简单地将重质油产物再循环回热解段,在该配置中可以独立地控制重质油的热裂解反应的操作压力、温度和停留时间。与进料的热解段相比,这有利于重质油产物在所需的较高苛刻度工艺条件下进行有效转化。由于热裂解加热器的设计,重要的是反应在液相反应中发生,因此该反应器的压力(14巴至36巴;约200psig-500psig)与塑料热解反应

段(1.3巴至1.7巴;约5psig-10psig)相比较。另外,与塑料热解反应器的操作条件相比,温度也更高(490°C-520°C对400°C-450°C),并且停留时间更短。停留时间较短,并且对于控制以限制产物过度裂解成不期望的较轻气体如甲烷是重要的。

[0071] 将来自热裂解加热器的流出物骤冷,然后与第一级反应段的残余蒸气产物合并,并将合并的流引导至产物分离段。将来自分离器的部分重质油合并产物引导至熔融段,并且任选地直接引导至热解第二级反应段以进行部分进一步转化和分离。由于重质油产物的这种再循环,热裂解加热器中产生的任何热焦油将浓缩在第二级残余(沥青)产物中。

[0072] 现在参考图4,展示了根据本文的实施例的用于转化塑料废物的系统的简化流程图,其中相同的附图标记表示相同的部件。该实施例与图2和3的实施例的相似之处在于重质热解油的一部分40B被热裂解。可以将重质油或合并的重质油40B和沥青流28在真空分离器70中真空闪蒸或真空蒸馏,以使重质产物最小化并清除任何热焦油74,将馏出物真空瓦斯油72进料至热裂解加热器60以进行如上所述的加工。

[0073] 图4是图3所示配置的替代配置。一个不同之处在于,将合并的沥青和重质油产物流分开,其中一部分直接送至热裂解段,并且将第二部分真空闪蒸以回收可转化的重质油较轻组分,用于通过热裂解段进一步转化。然后产生出具有减少量的真空闪蒸材料的过滤的沥青产物,其可适合作为低硫重质燃料油或混合原料进行销售。

[0074] 现在参考图5,展示了根据本文的实施例的用于转化塑料废物的系统的简化流程图,其中相同的附图标记表示相同的部件。图5的过程类似于图3的过程,简单地展示了提供有单级反应器12的过程(在该实施例中沒有第二级反应器)。如上所述,还预期本文展示和/或描述的其他实施例,诸如图1、2和4等的实施例,可以包括单级反应器。

[0075] 图3和5各自是图2的替代流程方案,其中热裂解段的进料是重质油再循环和第一级塑料热解反应器残余产物的组合。热裂解产物在普通产物分离器中分离。热裂解进料也经过过滤,以确保热裂解段的高可靠性。还产生经过滤的重质油流以清除任何不可转化的材料。这种替代流程方案的益处在于,消除了第二级热解段,从而降低了整个流程方案的成本。另外,由于第一级残余物首先通过更高苛刻度的热裂解段,它进一步提高了总转化率。这进一步提高了整个过程的热效率并降低了操作成本。

[0076] 本文的实施例还设想加工重质塑料热解油原料(未示出)作为分离系统32和/或液相热裂解器60的附加进料。对于其中两个或更多个场所进行塑料热解或其他废物流热解油操作的应用,其他场所的全范围热解油可被送至热裂解段所在的本文系统。然后针对最终目的地对合并的热解油进行优化。

[0077] 如上所述,本文的实施例涉及用于将废弃聚合物材料转化为有用的石化产物、燃料和其他中间体和产物的方法和系统。有利地,本文的实施例产生沥青产物,而不是焦油或焦炭,并且在允许产生高质量热解油的温度和转化率下操作。进一步的优点可以包括提高液相热裂解反应器中的总转化率。另外,液相热裂解反应器中的转化和常见的分离可以提高所产生的中质和/或重质热解油产物的芳香族含量,从而提供进入的塑料在熔融段和反应器中的改进的溶解度、混合和溶解。

[0078] 本文的实施例可以进一步通过减少和/或消除较低价值的重质馏分来提供较高价值产物的增加的产率,并且可以使适合作为乙烯裂解器原料的较轻液体产物的产生最大化。例如,重质产物诸如真空瓦斯油馏分的原始产率可能显著降低或为零,从而有利于产生

较轻产物,诸如石脑油和瓦斯油。进一步地,本文的实施例可产生也更容易加氢处理的热解产物,这降低了加氢处理的成本。更进一步地,本文的实施例可以提供整个过程的高热效率,并且可以在将废塑料转化为新鲜塑料以供再利用的量方面增加该过程的百分比循环度。

[0079] 除非另有定义,否则所使用的所有技术和科学术语具有与这些系统、设备、方法、过程和组合物所属领域的普通技术人员通常理解的含义。

[0080] 除非上下文另外清楚地指明,否则单数形式“一个/种(a)”、“一个/种(an)”、和“所述(the)”包括复数指示物。

[0081] 如本文和所附权利要求中所使用的,词语“包含”、“具有”和“包括”和其所有语法变体各自旨在具有开放的、非限制性的含义,不排除另外的元件或步骤。

[0082] “任选地”意指后续描述的事件或情况可能发生或可能不发生。该描述包括事件或情况发生的情况和该事件或情况没有发生的情况。

[0083] 当使用词语“大约”或“约”时,该术语可以意指值的变化可以高达 $\pm 10\%$ 、高达 5% 、高达 2% 、高达 1% 、高达 0.5% 、高达 0.1% 或高达 0.01% 。

[0084] 范围可以表示为从约一个特定值到约另一个特定值,包括端值。当表达此类范围时,应当理解,另一个实施例是从一个特定值到另一个特定值,以及该范围内的所有特定值和其组合。

[0085] 虽然本公开包括有限数量的实施例,但是受益于本公开的本领域技术人员将理解,可以设计出不脱离本公开范围的其他实施例。因此,范围应该仅由所附权利要求限制。

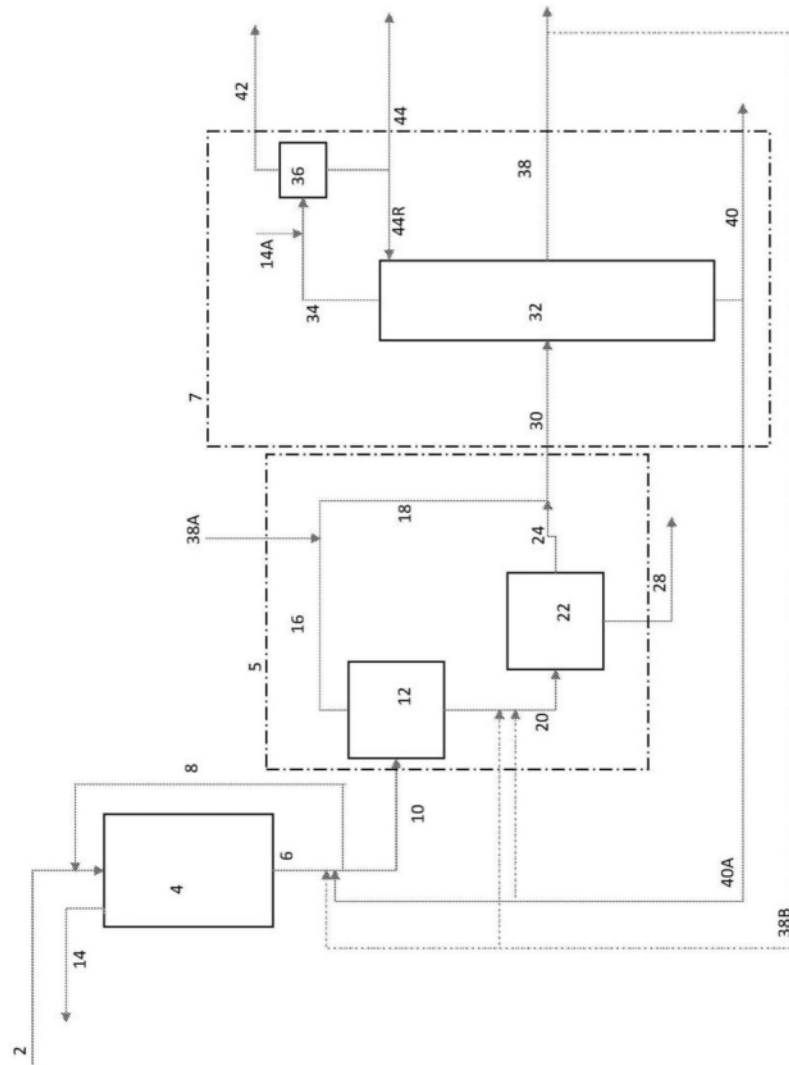


图1

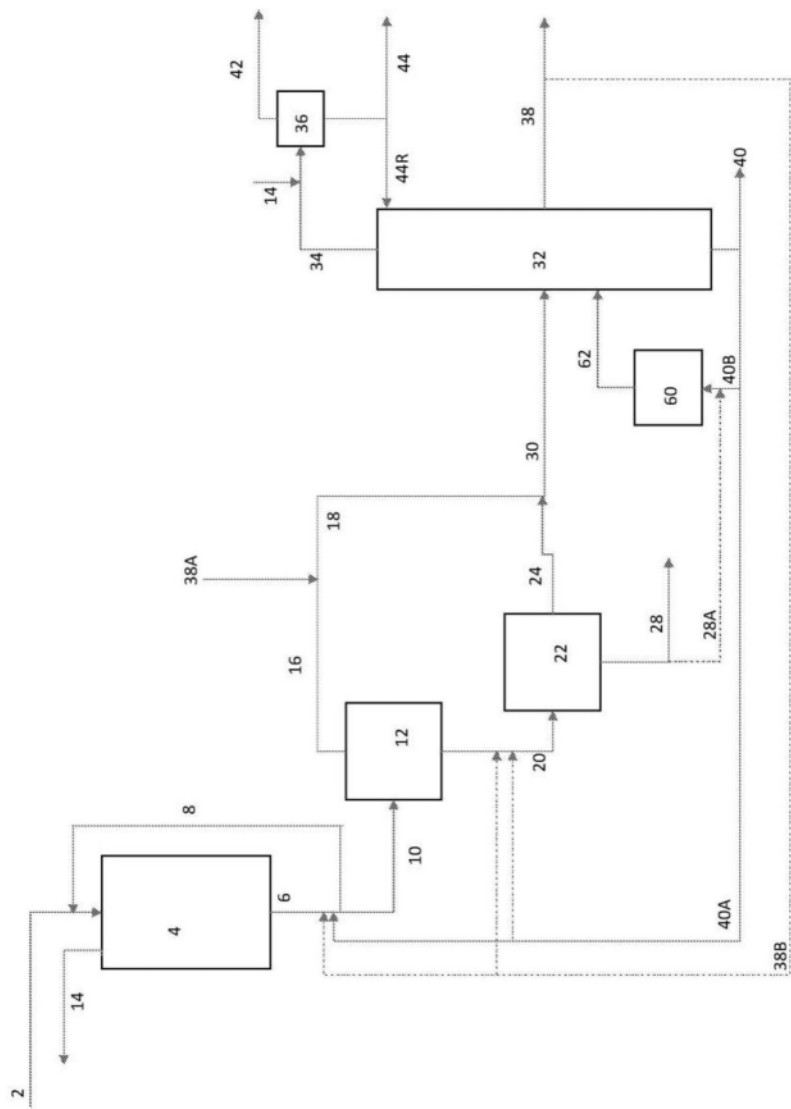


图2

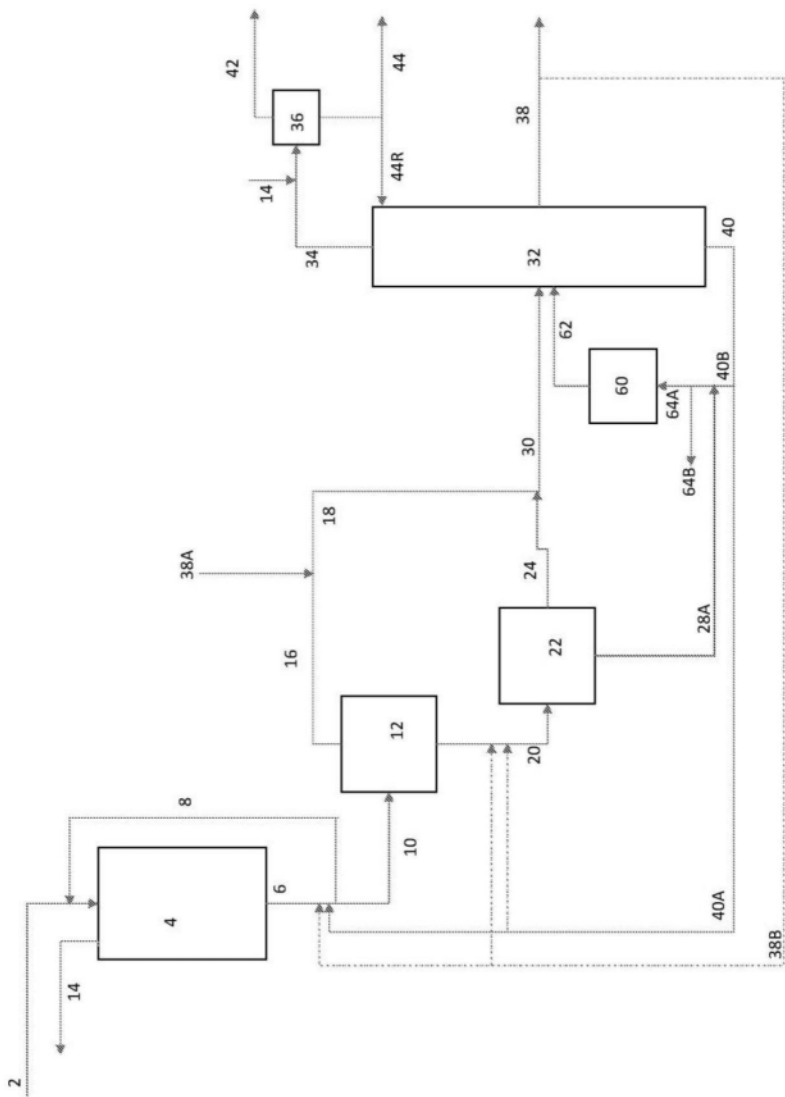


图3

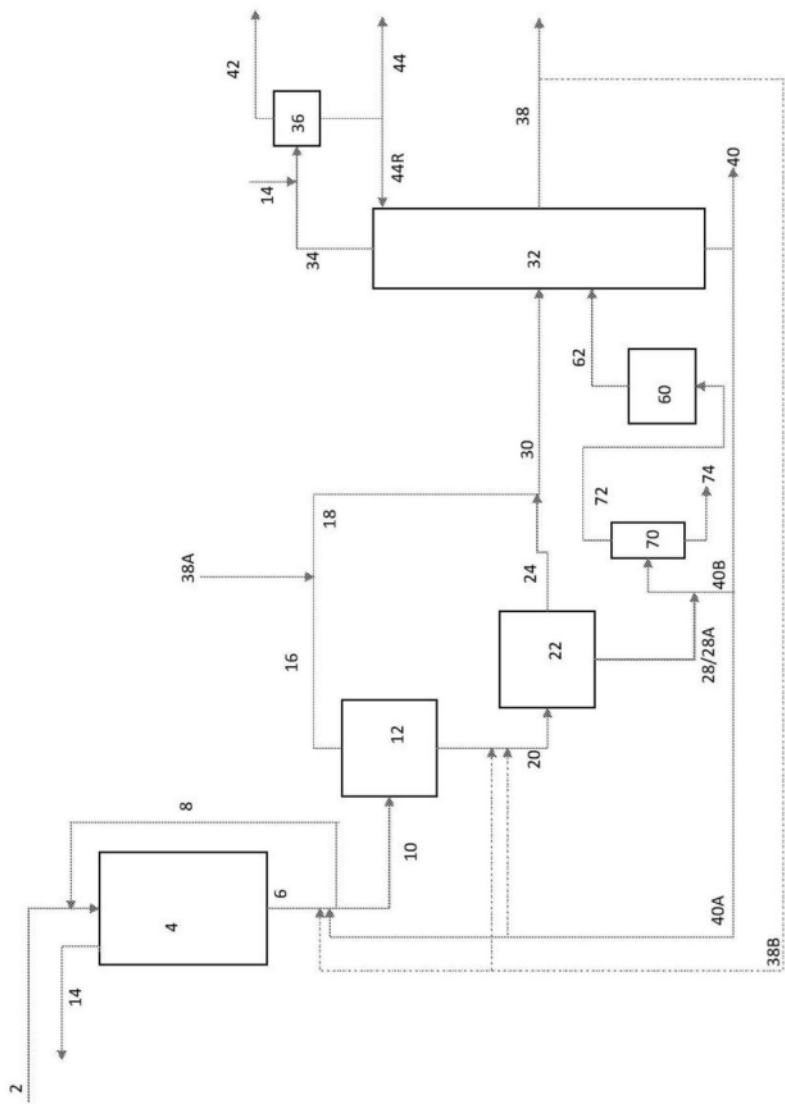


图4

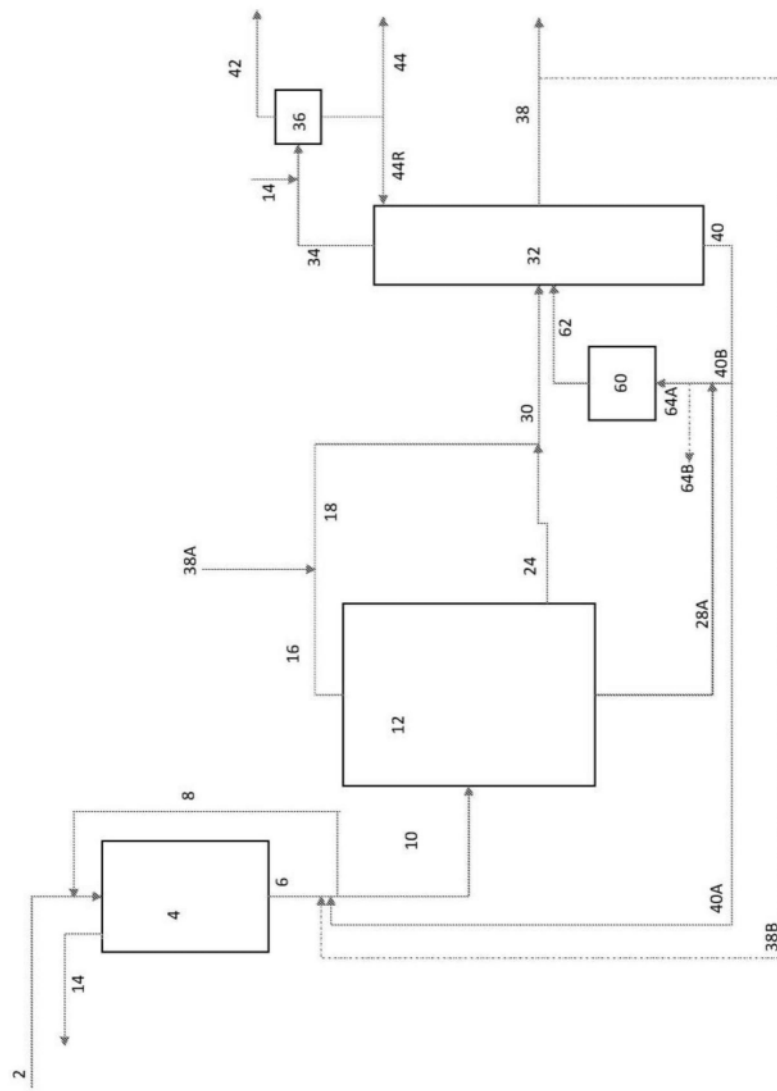


图5