



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 115244120 B

(45) 授权公告日 2025. 01. 14

(21) 申请号 202180010602.3

(22) 申请日 2021.01.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115244120 A

(43) 申请公布日 2022.10.25

(30) 优先权数据
62/964,948 2020.01.23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.07.22

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2021/014896 2021.01.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/151071 EN 2021.07.29

(73) 专利权人 普莱米尔塑料公司
地址 美国北卡罗来纳州

(72) 发明人 M·C·帕罗特 J·C·勒夫特
D·B·舒平 M·D·马蒂亚斯

(74) 专利代理机构 北京市中伦律师事务所
11410
专利代理师 钟锦舜 赵嫦

(51) Int.Cl.
C08J 11/24 (2006.01)
C08J 11/16 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 105658611 A, 2016.06.08
CN 107201243 A, 2017.09.26

审查员 王美晓

权利要求书4页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

用于解聚废塑料的方法和系统

(57) 摘要

一种用于解聚塑料的连续流动方法和系统。将塑料颗粒、溶剂和催化剂的非均相混合物以下述流量连续泵送通过加热区,所述流量恰好足够高以维持颗粒速度足够大以保持所述塑料颗粒悬浮。将所述非均相混合物的温度在所述加热区升高并在保持区中维持以完成所述混合物向含有液化反应产物的均相溶液的解聚。将所述均相溶液冷却以固化并沉淀出固体反应产物。将所述固体反应产物与待再循环的溶剂分离。将所述溶剂再循环以作为所述非均相混合物的组分重新使用。

1. 一种用于解聚塑料的连续流动方法,所述方法包括:

(a) 提供溶剂中含有固体塑料颗粒的混合物;

(b) 通过使所述混合物流动通过预热热交换器中的加热通道来预热所述混合物;

(c) 以足以保持塑料颗粒悬浮在溶剂中并防止所述塑料颗粒聚集和堵塞管线的颗粒速度,使所述混合物连续流动通过加热室中的管线,所述颗粒速度为至少30cm/s;

(d) 将热量传递通过所述加热室中的所述管线以将所述混合物加热至至少150°C的反应温度,从而开始将所述溶剂中的所述塑料颗粒解聚成包含液化反应产物的均相溶液,并且将所述混合物在所述反应温度下保持至少一分钟;

(e) 在所述均相溶液离开所述加热室后,使所述均相溶液流动通过所述预热热交换器的冷却通道,其中所述均相溶液被冷却,同时将热量传递给流动通过所述预热热交换器中的所述加热通道的所述混合物;

(f) 通过倾析、过滤、离心、加压和蒸馏中的一种或多种方式将固体反应产物从所述溶剂中分离,

其中所述塑料由以下中的一种或多种组成:PET、改性PET、PET共混物、PEN、PBT、PET-G、PLA、PGA、PLGA、PEF、共聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺和聚氨酯,并且

其中所述溶剂由以下中的一种或多种组成:乙二醇、二甘醇、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、2-乙基己醇、四甲基环丁二醇、环己烷二甲醇、乙二醇醚、乙醇胺和水。

2. 如权利要求1所述的连续流动方法,其中所述液化反应产物包括低聚物。

3. 如权利要求1所述的连续流动方法,其中所述液化反应产物包括单体或二聚体。

4. 如权利要求1所述的连续流动方法,其中所述液化反应产物包括以下中的一种或多种:双(2-羟乙基)对苯二甲酸酯、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸、双(2-羟乙基)萘二甲酸酯、双(2-羟乙基)呋喃甲酸酯及其各自的低聚物、酸、半酯、混合酯;对苯二甲酸二辛酯、对苯二甲酸二异丁酯、对苯二甲酸二丁酯、双酚A、乳酸酯和双(2-羟乙基)对苯二甲酰胺。

5. 如权利要求1所述的连续流动方法,其进一步包括将系统压力维持为高于所述溶剂在所述反应温度下的蒸汽压以防止所述溶剂蒸发。

6. 如权利要求1所述的连续流动方法,其中步骤(a)进一步包括将所述固体塑料颗粒和所述溶剂与催化剂混合以形成所述混合物。

7. 如权利要求6所述的连续流动方法,其中所述催化剂由以下中的一种或多种组成:锌盐、钛盐、锰盐、镁盐、氢氧化钠、氢氧化钾、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、4-二甲基氨基吡啶和胺。

8. 如权利要求7所述的连续流动方法,其中所述锌盐由以下中的一种或多种组成:乙酸锌和氯化锌。

9. 如权利要求7所述的连续流动方法,其中所述镁盐为乙酸镁。

10. 如权利要求7所述的连续流动方法,其中所述钛盐由以下中的一种或多种组成:四异丙醇钛和四正丁醇钛。

11. 如权利要求7所述的连续流动方法,其中所述胺为三烷基胺。

12. 如权利要求1所述的连续流动方法,其进一步包括:

(g) 将所述均相溶液在冷却热交换器中冷却至低于50°C的温度。

13. 如权利要求12所述的连续流动方法,其进一步包括:

(h) 将所述冷却的均相溶液在室温下静置0.5小时至100小时,以使所述液化反应产物固化成所述固体反应产物。

14. 如权利要求1所述的连续流动方法,其进一步包括:

(i) 将与所述固体反应产物分离的所述溶剂重新使用在所述方法中。

15. 如权利要求1所述的连续流动方法,其进一步包括:

(j) 从所述反应产物中分离所述溶剂;

(k) 通过过滤、吸附剂或其组合从所述溶剂中除去污染物;以及

(l) 通过在重新使用的溶剂中混合固体塑料颗粒以形成所述混合物,在所述方法中重新使用所述溶剂。

16. 如权利要求15所述的连续流动方法,其中所述吸附剂由以下中的一种或多种组成:活性炭、离子交换树脂、硅藻土、砂、沸石、粘土和氧化物。

17. 如权利要求16所述的连续流动方法,其中所述氧化物由以下中的一种或多种组成:二氧化硅和氧化铝。

18. 如权利要求1所述的连续流动方法,其中所述塑料颗粒在至少一个维度上具有0.1 μ m至20,000 μ m的大小。

19. 如权利要求1所述的连续流动方法,其中所述固体塑料颗粒呈以下中的一种或多种的形式:薄片、细料、颗粒、块状和粉末。

20. 如权利要求1所述的连续流动方法,其中所述固体塑料颗粒呈以下中的一种或多种的形式:薄片、细料、细粒、大块和粉末。

21. 如权利要求1所述的连续流动方法,其中在步骤(d)中,通过泵送热的传热流体经过所述管线,在所述加热室的所述管线中间接加热所述混合物。

22. 一种用于连续解聚塑料的系统,其包括:

以一定流量操作的泵;

管线,所述泵通过所述管线以至少30cm/s的颗粒速度连续供给包括在溶剂中的固体塑料颗粒的非均相混合物;

冷进入区,在所述冷进入区中将所述混合物通过所述泵供给至系统中;

加热区,其将流动通过所述管线的所述非均相混合物的温度提高至为至少150°C的反应温度,其中在所述加热区中开始将含有所述固体塑料颗粒的所述非均相混合物转化为含有液化反应产物的均相溶液;

预热区,在所述预热区中,通过使所述混合物流动通过预热热交换器中的加热通道来预热所述混合物,在所述均相溶液离开所述加热区后,使所述均相溶液流动通过所述预热热交换器的冷却通道,其中所述均相溶液被冷却,同时将热量传递给流动通过所述预热热交换器中的所述加热通道的所述混合物;

保持管,所述保持管接收来自所述加热区的所述加热的非均相混合物,以下述流量将所述反应温度保持至少一分钟的保持时间,所述流量将含有所述固体塑料颗粒的所述非均相混合物完全转化成含有所述液化反应产物的所述均相溶液;以及

分离器,所述分离器通过倾析、过滤、离心、加压和蒸馏中的一种或多种将所述溶剂与固体反应产物分离,

其中所述塑料由以下中的一种或多种组成:PET、改性PET、PET共混物、PEN、PBT、PET-G、

PLA、PGA、PLGA、PEF、共聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺和聚氨酯,并且

其中所述溶剂由以下中的一种或多种组成:乙二醇、二甘醇、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、2-乙基己醇、四甲基环丁二醇、环己烷二甲醇、乙二醇醚、乙醇胺和水。

23. 如权利要求22所述的系统,其中所述保持管是绝缘管。

24. 如权利要求23所述的系统,其中所述保持管的长度足够长,以确保所述非均相混合物向含有液化反应产物的所述均相溶液的转化完成。

25. 如权利要求24所述的系统,其中所述保持管中的保持时间在1分钟和60分钟之间。

26. 如权利要求24所述的系统,其中所述保持管中的保持时间在5分钟和10分钟之间。

27. 如权利要求22所述的系统,其进一步包括位于所述加热区上游的混合器,所述混合器使用搅拌器或再循环溶剂来搅拌所述非均相混合物。

28. 如权利要求22所述的系统,其中所述非均相混合物包括所述固体塑料颗粒、所述溶剂和催化剂。

29. 如权利要求22所述的系统,其中所述固体塑料颗粒在至少一个维度上具有 $0.1\mu\text{m}$ 至 $20,000\mu\text{m}$ 的大小。

30. 如权利要求22所述的系统,其中所述泵保持所述流量,使得所述固体塑料颗粒的颗粒速度超过 30cm/s 。

31. 如权利要求22所述的系统,其中所述流量被设置成等于所希望颗粒速度和所述管线的横截面积的乘积。

32. 如权利要求22所述的系统,所述预热热交换器用含有所述液化反应产物的所述均相溶液间接预热所述非均相混合物,以减少所述非均相混合物在所述加热区中的保持时间并冷却所述均相溶液。

33. 如权利要求22所述的系统,其进一步包括在所述加热区中的反应器热交换器,其将所述非均相混合物的温度升高至所述反应温度。

34. 如权利要求33所述的系统,其中热源被配置为加热流经所述反应器热交换器中的所述非均相混合物的传热流体,以将热量传递至所述非均相混合物。

35. 如权利要求22所述的系统,其进一步包括位于所述加热区下游的背压调节器,所述背压调节器将系统压力保持在高于所述溶剂在所述反应温度下的蒸汽压。

36. 如权利要求22所述的系统,其进一步包括位于所述加热区下游并包括冷却热交换器的冷却器,所述热交换器的一侧上所述均相溶液被所述热交换器另一侧上的冷液体间接冷却,其中所述冷却器将所述均相溶液的温度降低至低于 50°C 。

37. 如权利要求22所述的系统,所述分离器包括沉淀或结晶罐,其中所述均相溶液中的所述液化反应产物固化成固体反应产物并沉淀。

38. 如权利要求22所述的系统,其进一步包括位于所述分离器下游的污染物去除部分,其中所述污染物去除部分从所述溶剂中去除反应污染物,并且其中所述污染物去除部分包括过滤器或吸附剂。

39. 如权利要求38所述的系统,其中所述过滤器包括尺寸排阻过滤器或切向流过滤器。

40. 如权利要求38所述的系统,其中所述吸附剂由以下中的一种或多种组成:活性炭、离子交换树脂、硅藻土、砂、沸石、粘土和氧化物。

41. 如权利要求40所述的系统,其中所述氧化物由以下中的一种或多种组成:二氧化硅

和氧化铝。

42. 如权利要求22所述的系统,其包括位于所述加热区上游的预热器和在所述加热区之后的保持管;其中所述预热器、所述加热区和所述保持管各自包括热交换器。

43. 如权利要求42所述的系统,其中每个热交换器是单管壳式、多管壳式、盘管壳式、管中管式、带夹套管道式、板式、板壳式或板框式热交换器。

44. 如权利要求22所述的系统,其包括位于所述加热区上游的预热器和在所述加热区之后的保持管;其中所述预热器、所述加热区和所述保持管包括多段带夹套管道,所述带夹套管道具有围绕内管的夹套,其中所述带夹套管道是连接的。

45. 如权利要求44所述的系统,其中所述带夹套管道中所述内管的内径为1cm至100cm,并且所述夹套的直径为所述内管直径的1.1至5.0倍。

用于解聚废塑料的方法和系统

技术领域

[0001] 本申请要求于2020年1月23日提交的美国临时申请号62/964,948的优先权,将其通过引用特此并入。

背景技术

[0002] 本发明总体上涉及树脂、塑料或聚合物的解聚。更具体地,其涉及在连续过程中废塑料的解聚。

[0003] 常规地在通常配备有加热套和搅拌器的大反应容器中解聚塑料。解聚反应被隔离在容器中,直到解聚完成。解聚后,将容器倒空且然后重新填充。将每个分批加热以加速解聚且然后冷却以生产用于新聚合物的可行原料。分批过程通常需要20分钟至800分钟。通过以循环方式对一组反应容器依次排空并重新填充来模拟连续操作。不断需要填充、加热、冷却、排空和重复浪费能源,并且需要额外的设备来维持并行分批过程中实际连续流的错觉。

发明内容

[0004] 体现本发明特征的用于解聚塑料的方法包括:(a)使在溶剂中含有固体塑料颗粒的混合物以下述颗粒速度连续流动通过加热室中的管线,所述颗粒速度足以维持所述塑料颗粒悬浮在所述溶剂中并防止所述塑料颗粒附聚和堵塞所述管线;以及(b)将热量传递通过所述加热室中的所述管线以将所述混合物加热至反应温度,从而开始将所述溶剂中的所述塑料颗粒解聚成包含液化反应产物的均相溶液。

[0005] 体现本发明特征的用于塑料连续解聚的系统包括以泵流量操作的泵和管线,所述泵通过所述管线以颗粒速度连续供给非均相混合物,所述非均相混合物包括溶剂中的塑料颗粒。加热区将流动通过管线的非均相混合物的温度提高至为至少150°C的反应温度。在加热区中开始将含有塑料颗粒的非均相混合物转化为含有液化反应产物(包括单体、二聚物、低聚物和/或反应副产物)的均相溶液。

附图说明

[0006] 图1是体现本发明特征的用于解聚塑料的系统的框图。

[0007] 图2是示出一定体积的塑料在图1的系统中经历解聚过程的进展的流程图。

具体实施方式

[0008] 用于解聚塑料的系统和方法示出在图1和2中。所述系统和方法可以用于各种塑料,诸如但不限于PET、改性PET、PET共混物、PEN、PBT、PET-G、PLA、PGA、PLGA、PEF、共聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺(尼龙)、聚氨酯以及组合和共混物。将塑料解聚成以下物质,但不限于此:(双(2-羟乙基)对苯二甲酸酯(BHET)、对苯二甲酸二甲酯(DMT)、对苯二甲酸(TA)、(双(2-羟乙基)萘二甲酸酯(BHEN)、(双(2-羟乙基)呋喃甲酸酯(BHEF);它们各自的低聚物、酸、半酯或混合酯。另外,化学上有用的化合物诸如对苯二甲酸二辛酯(DOTP)、对苯二甲酸二异丁酯

(DITP)、对苯二甲酸二丁酯(DBTP)、双酚A(BPA)、乳酸酯、双(2-羟乙基)对苯二甲酰胺(BHETA)和其他对苯二甲酰胺。

[0009] 将呈薄片、细料、细粒、颗粒、麦片状、块状、大块和/或粉末形式的废聚酯材料的固体塑料颗粒与溶剂和催化剂在混合器10中混合以产生非均相混合物12。混合器10可以使用搅拌器(诸如螺旋桨13、搅棒或其他搅拌器)或再循环溶剂来进行混合。或者可以将混合物预混合。溶剂的实例是但不限于乙二醇(EG)、二甘醇(DEG)、乙二醇醚、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、2-乙基己醇、四甲基环丁二醇(CBDM)、环己烷二甲醇(CHDM)、醇、乙醇胺、离子液体、极性质子溶剂、极性非质子溶剂和水。合适的催化剂的实例包括但不限于:锌盐、乙酸锌;氯化锌;钛盐;锰盐;镁盐;氢氧化钠;氢氧化钾;1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD);1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU);乙酸镁;4-二甲基氨基吡啶(DMAP);胺;三烷基胺;以及这些催化剂的组合。通过泵14将非均相混合物12泵送通过一系列连接的管线,诸如管子或管道。不需要搅拌器、螺旋钻或挤出机来推进混合物通过系统。泵14以足够大的流量操作以使混合物12以下述颗粒速度移动通过系统,所述颗粒速度足够大以维持颗粒悬浮在溶剂中并防止颗粒附聚和堵塞管线。通过不停地连续操作,泵14使非均相混合物以稳定速率流动通过系统,这使得塑料向液化产物的转化随系统内的位置而不是时间(如在分批系统中那样)而变。

[0010] 使用任选的预热热交换器(预热器)16来预热非均相混合物12。预热器16可以通过诸如火焰、蒸汽、热油或循环传热流体的热源加热非均相混合物12。或者可以将解聚反应之后含有液化产物的热均相溶液用于预热器16中,以将热量传递至非均相混合物,并且在所述过程中将其自身冷却下来。

[0011] 经预热的非均相混合物12'连续流入并通过下游加热室18,在此开始解聚。加热室18可以被实现为将非均相混合物的温度升高至至少150°C的反应温度的反应器热交换器。将非均相混合物在反应热交换器18中通过热源20加热。热源20可以利用微波辐射、直接火焰、电加热管道、感应加热管道、地热、磁致伸缩热电或以欧姆方式(作为一些实例)直接加热非均相混合物。或者热源20可以通过直接加热加热室18外部的传热流体来间接加热非均相混合物。合适的传递流体的实例是热油、热流体、熔融盐和蒸汽。然后被加热的传热流体被泵送经过加热室18中含有非均相混合物的管线。热量从传热流体传递到非均相混合物以开始解聚。流动通过加热室18的非均相混合物不与传热流体直接接触。

[0012] 加热室18之后的保持管22将反应温度维持至少一分钟,以完成含有塑料的非均相混合物向含有液化产物的均相溶液24的转化。保持管22可以由管道或管的绝缘卷轴或盘管或作为带夹套管道或容器来实现。或者,保持管可以是加热室的一部分,而不是独立的部件。反应在保持管中完成。离开的均相溶液含有溶剂、废催化剂和呈液化反应产物形式的解聚塑料,所述液化反应产物通常包括单体、低聚物和/或来自反应的少量副产物(例如半酯、半酰胺、混合酯、混合酰胺)。

[0013] 将均相溶液24连续泵送通过任选的预热热交换器16以冷却自身并预热进入的非均相混合物12。背压调节器26将系统压力(例如,100psi至400psi)维持为高于溶剂在反应温度下的蒸气压。

[0014] 在流动通过背压调节器26之后,均相溶液24流动通过任选的冷却热交换器(冷却器)28,所述冷却热交换器使用来自冷却贮存器30的冷水或其他冷却传热流体去除预热器

16没有回收利用的任何多余热量。

[0015] 在溶液冷却后,将其倒入沉淀或结晶罐中并冷却,直到液化产物沉淀为固体反应产物34。然后从固体反应产物中倾析、过滤、离心或蒸馏掉溶剂。随后可以压滤固体反应产物,以进一步将其与任何剩余的溶剂分离。溶剂的倾析、过滤、离心或蒸馏,随后是用于将溶液24中的固体反应产物34与溶剂36分离的加压在图1中通过分离器32表示出。

[0016] 将所分离的溶剂36再循环回到混合器10中以供重新使用。可能需要任选的溶剂清洗、纯化或再生步骤,以从供给后续非均相混合物12的溶剂中除去反应污染物。反应污染物可以包括颗粒、离子盐、阴离子、阳离子、废催化剂、染料、粘合剂、来自共混物的组分、填料和/或分解的溶剂。污染物去除42可以通过使分离的溶剂36通过过滤器和/或吸附剂(诸如活性炭、离子交换树脂、硅藻土、砂、沸石、粘土、二氧化硅、氧化铝、氧化物、尺寸排阻和/或切向流过滤)而发生。溶剂36的污染物去除42可以是在线或离线过程。污染物去除42可以发生在分离溶剂步骤36或均相溶液步骤24中。

[0017] 因此,系统将非均相混合物12移动穿过四个区:Z1-冷进入区,在其中将混合物通过泵14供给至系统中;Z2-预热区,在其中将混合物在预热器16中加热;Z3-加热区,在其中将混合物加热以将其温度升高至反应温度;以及Z4-保持区,在其中将混合物保持在反应温度下以完成非均相混合物向均相溶液24的转化。将均相溶液24移动通过冷却区Z5,在其中中将均相溶液在冷却器28中冷却,或者通过将热量传递至预热器16中的进入的非均相混合物12来冷却。泵14维持通过系统的连续流量,所述连续流量确保非均相混合物的颗粒速度足够大以将颗粒保持悬浮。以此方式,塑料颗粒不会沉淀在管线中并堵塞系统。

[0018] 泵送通过系统的塑料颗粒的尺寸可以变化,但是它们通常在至少一个维度上在 $0.1\mu\text{m}$ 与 $20,000\mu\text{m}$ 之间。为了将颗粒维持悬浮,设置泵14的流量,以确保通过系统的颗粒速度为至少 20cm/s 。超过 20cm/s 或 30cm/s 的颗粒速度提供了安全裕度。将泵流量设置为等于所需颗粒速度和泵送混合物所通过的管线(管道或管)的横截面积的乘积。如果将混合器安装在泵14与调节器26之间的管线中,则较低的颗粒速度是可能的。

[0019] 在加热区Z3中,加热室18将温度升高至反应温度或更高以开始解聚反应,所述解聚反应在保持区Z4中完成。保持区Z4中的保持管22的长度L取决于其横截面积A、泵的流量Q和在反应温度下完成反应所需的保持时间T: $L=QT/A$ 。保持时间可以在5分钟至10分钟或者甚至1分钟至60分钟的范围内。穿过所述区域的管线的直径为 1cm 至 10cm ,但可以大到 100cm 。如果使用带夹套管道,则夹套的直径范围可以为泵送混合物所通过的内管道直径的1.1至5.0倍。

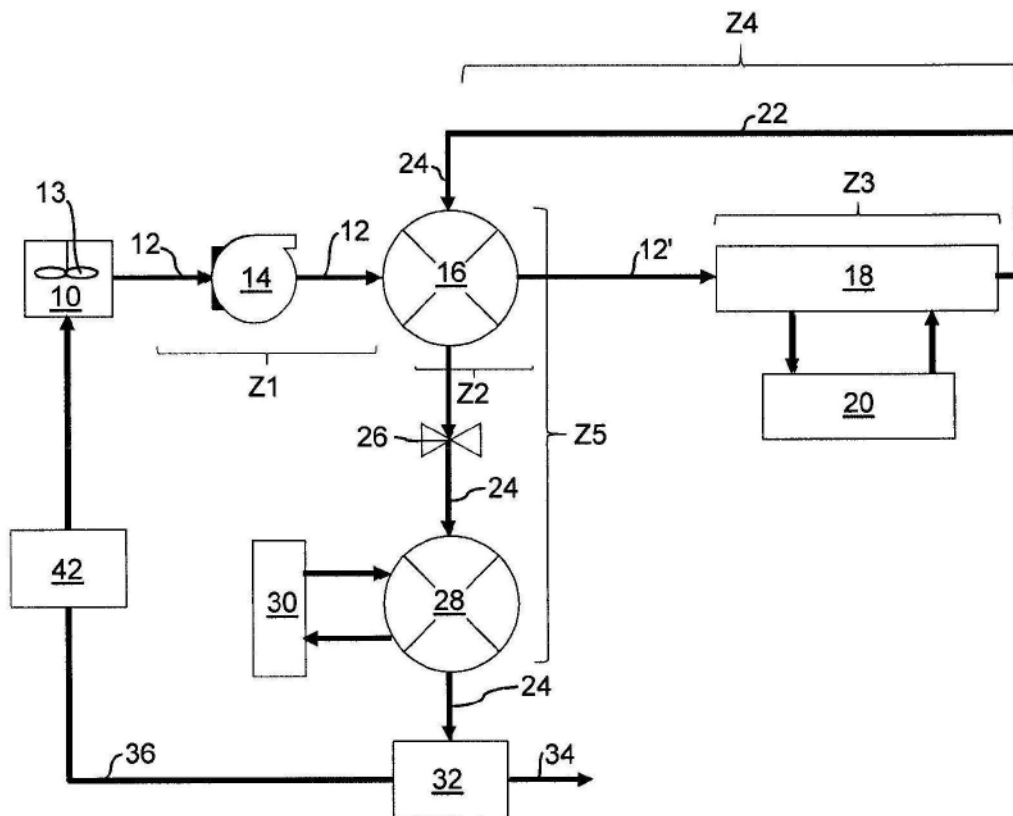


图1

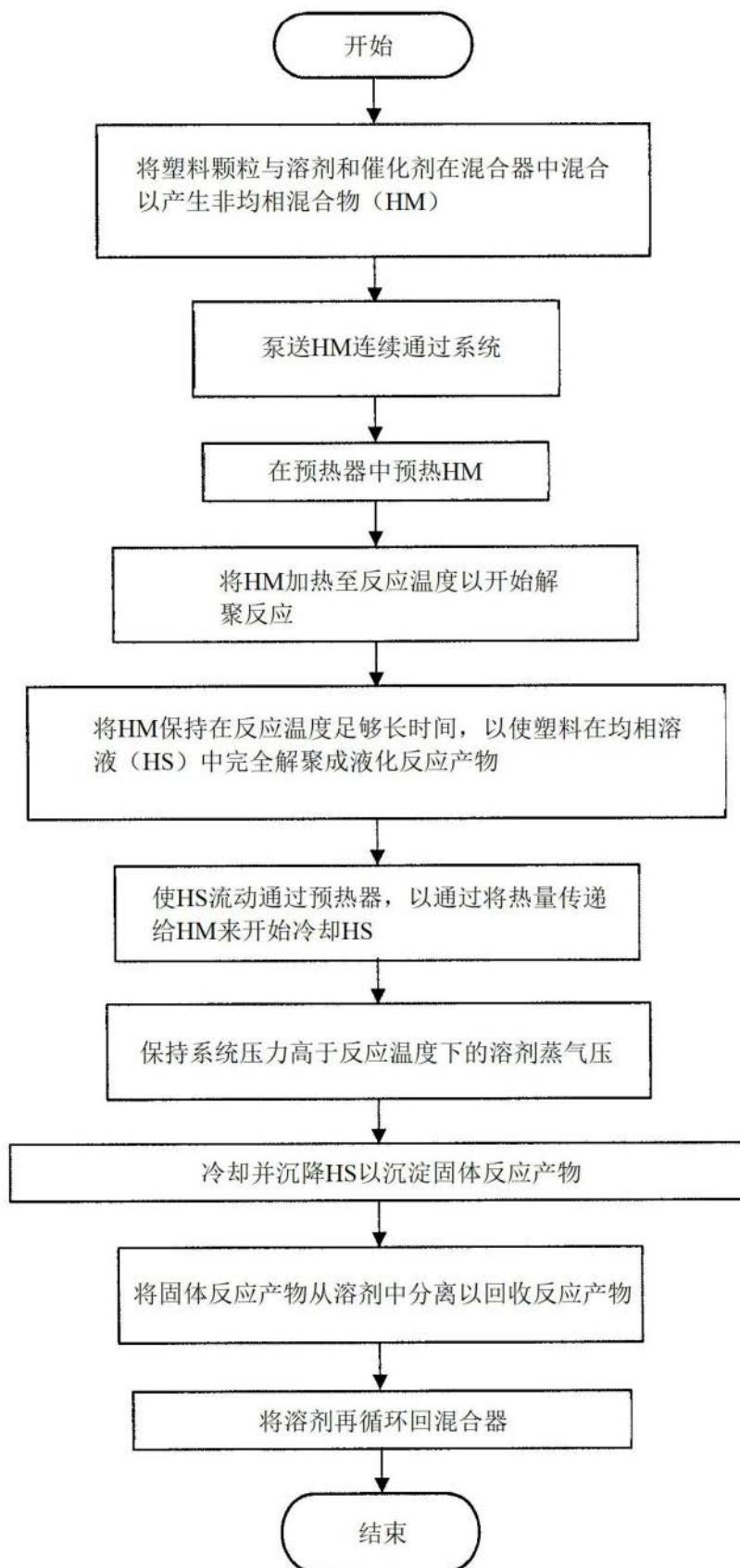


图2