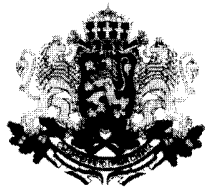


РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ



(19) BG

(11) 100108A

(51) C10G 1/00

C10G 1/10

ЗАЯВКА ЗА ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Заявителски № 100108

(22) Заявено на 31.10.1995

(24) Начало на действие
на патента от:

Приоритетни данни

(31) 4311034 (32) 03.04.1993 (33) DE

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № 7 | 31.07.1996

(45) Отпечатано на

(46) Публикувано в бюлетин №
на

(56) Информационни източници:

(62) Разделена заявка от рег. №

(71) Заявител(и):

DER GRUENE PUNKT - DUALES
SYSTEM DEUTSCHLAND AG , , D-51145
KOELN , FRANKFURTER STRASSE 720-726 (DE) ;

(72) Изобретател(и):

HOLIGHAUS , Rolf . , 45721 Haltern (DE)
; NIEMANN , Klaus . , 46147 Oberhausen (DE) ;
RUPP , MARTIN . , ESSEN (DE) ;

(74) Представител по индустриална
собственост:

Олга Русева Сиракова , 1113 София ,
ул."Ген. Щерю Атанасов" 5

(86) № на PCT заявка:

PCT/ EP94/0 / 0954 , 25.03.1994

(87) № и дата на PCT публикация:

94/229 / 79 , 13.10.1994

(54) МЕТОД ЗА ПРЕРАБОТКА НА ВТОРИЧНИ ИЛИ ОТПАДЪЧНИ ПЛАСТМАСИ

(57) Методът намира приложение за получаване на химични суровини или течни горивни компоненти чрез деполимеризация на вложените материали до получаване на фаза, която може да се изпомпва, и на летлива фаза. Летливата фаза се разделя на газова фаза и кондензат, респективно на подаващи се на кондензиране деполимеризационни продукти, които се подлагат на обичайните за една рафинерия стандартни процедури. Оставащата след отделяне на летливата фаза подаваща се на изпомпване фаза се подлага на хидриране в течна фаза, газификация, полукоксоване или на комбинация от тези технологични стъпки.

10 претенции , 0

BG 100108A

МЕТОД ЗА ПРЕРАБОТКАТА НА
ВТОРИЧНИ ИЛИ ОТПАДЪЧНИ ПЛАСТМАСИ

Изобретението се отнася за метод за преработката на вторични или отпадъчни пластмаси с цел получаване на химически суровини и течни горивни компоненти.

Изобретението изхожда от метод за хидрообработка на съдържащ въглерод материал, при който към масло, кипящо при високи температури, се прибавят полимери, и най-вече полимерни отпадъци в раздробен или разтворен вид, като тази смес се обработва чрез хидриране в присъствието на водород за получаването на горивни компоненти и химически суровини (виж DD 254 207 A1).

Метод за преработването на стари автомобилни гуми, каучук и/или други пластмаси в течни, газообразни и твърди продукти чрез деполимеризираща обработка в някакъв разтворител при повишено налягане и повишена температура е описан в

DE-A-25 30 229. При този метод се обръща специално внимание на това, в атмосферата да не постъпват никакви вредни вещества, като SO_2 , сажди и други подобни. Така например старите автомобилни гуми след наддробяване и смесване с рециклирано масло от продукта на хидрирането се въвеждат в реактор за хидриране при присъединяване на водород с налягане на водорода 150 bar и температура $450^{\circ}C$ в присъствието на катализиращи реакции на разлагане и хидриране вещества.

В DE-A-2 205 001 е описан метод за термична обработка на отпадъци и каучук, при който метод отпадъците се разграждат при температури от 250 до $450^{\circ}C$ в присъствието на течна спомагателна фаза при температурата на реакцията.

Освен това се посочва и статия от Ronald H. Wolk, Michael C. Chervenak и Carmine A. Battista в Rubber Age, юни 1974, стр. 27 до 38, относно хидрирането на стари евтомобилни гуми с оглед получаването на кипящи в обхвата между газа и нефта течни продукти на въглеродородна база, както и на въглени сажди, които могат да се използват отново като пълнители.

Известен е също така и метод, при който полимерни отпадъци, и най-вече стар каучук, се разтварят в остатъчни продукти от преработката на земно масло. Получената смес след това се подлага на коксуване до получаване на кокс. Получават се газообразни и течни продукти. Посочва се, че последните, при съответна обработка могат да се използват като горивни

компоненти, виж DD 0 144 171.

Концентрацията на полимера във подадения за хидриране продукт при метода съгласно DD 254 207 е примерно между 0,01 и 20 тегловни процента. Посочва се, че общото хидриращо третиране на тежки масла и разтворени и/или суспендирани полимери се ограничава само до методи на хидриране, при които хидрирането се извършва в тръбни реактори с или без суспендиран катализатор. Твърди се, че ако се използват реактори с неподвижно поставени катализатори, използването на полимери е възможно само при определени условия, особено в случаите, когато се добавят полимери, които деполимезират още във фазата на нагряване до около 420°C преди въвеждане в реактора.

Оттук възниква задачата, при методите за преработка на вторични пластмаси да не се налага да се ограничаваме само с прибавки до 20 тегловни процента вторични пластмаси по обичайните за рафиниране методи при преобразуване на тежки масла.

Освен това възниква проблемът, че при химическото преобразуване на съдържащи пластмаси отпадъчни продукти се налага да се преработват и съдържащи хлор пластмаси. Възникващите при деполимеризацията, извършвана по методите според досегашното равнище на техниката, корозивни халогеноводороди под формата на продукти от разлагането, изискват специални предпазни мерки.

Друг един проблем произтича от това, че вложените вто-

рични или отпадъчни пластаси съдържат частично, и то в незначителна степен, съпътстващи неорганични съставки като пигменти, метали и пълнители, които могат да доведат до затруднения при някои методи за деполимеризация, респективно при подготовителната обработка на продуктите за деполимеризация.

Ето защо настоящото изобретение си поставя също така и задачата, да предложи метод, който да допуска и такива съставки. Те се събират в дадена фаза, от която след това могат да бъдат подадени за обработка по методи, които също допускат присъствието на въпросните съставки, докато другите фази, които са свободни от тези неорганични допълнителни съставки, могат да се преработват с по-малко разходи.

Друга една задача се отнася до разтоварване по отношение на преминаващите за преработка количества материали, респективно до по-доброто използване на някои комплексни и капиталоемки технологически степени като полукоксуването, газификацията или хидрирането в течна фаза.

Изобретението се състои в метод за преработка на вторични или отпадъчни пластмаси с цел получаване на химични суровини и течни горивни компоненти чрез деполимеризация на вложените материали до подаваща се на изпомпване фаза и летлива фаза, разделяне на летливата фаза на газова фаза и кондензат, респективно на подаващи се на кондензиране деполимеризационни продукти, които се подлагат на обичайните за рафинериите стандартни

процедури, като оставащата след отделяне на летливата фаза, поддаваща се на изпомпване фаза се подлага на хидриране в течна фаза, газификация, полукоксоване или на комбинация от тези технологични стъпки.

При този метод получаващите се газообразни продукти от деполимеризацията (газ), получаващите се, поддаващи се на кондензиране продукти от деполимеризацията (кондензат) и поддаващата се на изпомпване, съдържаща вискозни деполимеризационни продукти течна фаза (деполимеризат) се извличат в отделни подпотоци и кондензатът, както и деполимеризатът се преработват отделно. При това благоприятното е, че технологичните параметри се избират така, че да се получи колкото е възможно по-висок относителен дял на така наречения кондензат.

Някои допълнителни, разкриващи предимства изпълнения на изобретението са описани в подпретенциите.

Пластмасите, които се влагат при предлагания метод, са примерно смесени фракции от подборни отпадъци, между другото и подборки на Duale System Deutschland GmbH (DSD). В тези смесени отпадъци се съдържат примерно полиетилен, полипропилен, почивинилхлорид, полистирол, полимерни смеси като ABS, а така също и поликондензати. Могат да се използват също производствени пластмасови отпадъци, промишлени отпадъчни опаковки от пластмаса, остатъчни, смесени и чисти фракции от промишлеността за преработка на пластмаси, химичният състав на тези пластмасови отпадъци не е от критично значение за тяхната годност

да бъдат използвани при този метод. Подходящи продукти за влагане са също така еластомери, технически гумени артикули или стари автомобилни гуми в подходящо за целта раздробено състояние.

Използваните вторични или отпадъчни пластмаси могат да произхождат примерно от фасонни части, ламинирани плоскости, многопластови материали, фолии или синтетични влакна. Като пример за съдържащи халоген пластмаси могат да се посочат хлориран полиетилен (РЕС), поливинилхлорид (PVC), поливинилиденхлорид (PV С), хлоропренов каучук, просто като няколко най-важни представители. Но за деполимеризация и по-сетнешна преработка за получаването на химически суровини или компоненти за горива са подходящи най-вече съдържащите сяра пластмаси, например полисулфони или о mreжен със серни мостови връзки каучук, каквито изобилстват в старите автомобилни гуми, стига да са налице съответни съоръжения за предварителното им нарязване и сортиране на пластмасови и на метални съставки. Отделящата се в тези степени на предварителна обработка или при химичните процеси на преобразуване при присъединяването на водород по време на технологичния процес сулфидна сяра преминава, също както хлороводорода, основно в отделяния газ, който се хваща и се подава за по-нататъшна преработка.

Измежду вторичните или отпадъчните пластмаси, които могат да се използват в предлагания метод, намират приложение различни синтетични пластмаси, еластомери, а наред с тях и модифицирани природни продукти. Освен споменатите вече поли -

меризати тук спадат най-вече термопластите, а така също дуро-пластите и полиадуктите, както и продукти на базата на целулоза, като хартия и техническа целулоза. Изработените от тях изделия обхващат полуфабрикати, детайли, конструктивни елементи, опаковки, контейнери за складове и за транспорт, както и стоки за потребление. Към полуфабрикатите спадат също табла (печатни платки) и плочи от пресован слоест материал, които могат да съдържат отчасти и метални покрития. Също както и останалите вложени материали тези плочи могат след предварително раздробяване на парчета с големина от 0,5 до 50 mm да се сортират евентуално на метални, стъклени или керамични съставки.

Споменатите вторични или отпадъчни пластмаси съдържат обикновено и съпътстващи неорганични съставни части като пигменти, стъклени влакна, пълнители, като титанов или цинков окис, противозапалителни вещества, съдържащи пигменти печатни мастила, сажди, а също и метали, като например метален алуминий. Изброените вторични и отпадъчни пластмаси, които се получават примерно от подборките на DSD като смеси или комбинации с различен състав, могат да съдържат до 10, а понякога и до 20 тегловни процента неорганични вторични съставки. Обикновено тези пластмасови смеси се влагат в предлагания тук метод в раздробен или предварително кондициониран вид, например като гранулат, стърготини и пр.

Технологичните продукти от деполимеризацията се подразделят главно в три основни изходящи потока:

1) Деполимеризат в количество между 15 и 85 тегловни процента, отнесени към вложената пластмасова смес, който в зависимост от състава и от съответните изисквания може да се разпредели на частични потоци, които да се отведат към хидрирането в течна фаза, към газификацията под налягане и/или евентуално за полукоксуване (пиролиза).

В случая става дума предимно за кипящи при температури над 480°C тежки въглеводороди, като всичките те съдържат внесени в процеса заедно с вторичните и отпадъчните пластмаси инертни материали, като алуминиеви фолиа, пигменти, пълнители, стъклени влакна.

2) Кондензат в количество от 10 до 80, предимно 20 до 50 тегловни процента, отнесени към вложената пластмасова смес, който кондензат кипи в обхвата между 25°C и 520°C и може да съдържа до около 1,000 ppm органично свързан хлор.

Кондензатът може да се превърне например чрез хидриране с неподвижно разположени, предлагани в търговската мрежа кобалтово-молибденови или никелово-молибденови катализатори във висококачествен синтетичен суров нефт (Синкруд), или пък да се внесе направо като съдържаща въглерод базисна субстанция в понасящи присъствието на хлор тимико-технически или рафинерийни технологии.

3) Газ в количества от около 5 до 20 тегловни процента, отнесени към вложената пластмасова смес, който газ освен метан, етан, пропан и бутан може да съдържа газообразни хало-

геноводороди, предимно хлороводород, а така също и лесно летливи, съдържащи хром въглеродородни съединения.

Хлороводородът може да се отдели лесно чрез отмиване от газовия поток примерно с вода, за получаване на 30%-водниста солна киселина. Остатъчният газ може да се освободи чрез хидриране в течна фаза или в апарат за хидриране (Hydro-treater) от органично свързания хлор и да се отведе примерно към инсталацията за преработване на рафинериен газ.

Отделните потоци на продукта, и особено кондензатът, могат да се използват в процеса на по-нататъшната им преработка, включително и в рамките на вторична употреба на суровини, примерно като суровини за производството на олефин в етиленови инсталации.

Предимство на предлагания от изобретението метод се състои в това, че съпътстващите неорганични съставки на вторичните, респективно отпадъчните пластмаси се отделят чрез концентрация в течната фаза, докато кондензатът, несъдържащ такива съставки може да се преработва по-нататък с по-упростени технологии. Особено благодарение на оптималното регулиране на процесни параметри като температура и време на престой е възможно, от една страна, да се получи висок относителен дял на кондензата и, от друга страна, вискозният депозит от течната фаза да запази своята годност за изпомпване в условията на технологичния процес. В случая е уместно да се посочи с известно приближение, че едно повишаване на

температурата с 10°C при средно време на престояване повишава с повече от 50% добива на продуктите, преминаващи в летливата фаза. Зависимостта на времето на престояване за две различни температури е показана на Фиг. 3.

Благодарение на по-нататъшните предпочитани методи на процеса на прибавяне на катализатори, на стрипинг с водна пара, кипящи при ниска температура материали или въглеводородни газове, на турбулентно разбъркване или чрез преизпомпване е възможно добивът на кондензат да се оптимизира допълнително.

Типичен за предлагания метод е добив на кондензат около 50 тегловни процента спрямо общото количество на вложените за деполимеризация пластмаси. Благодарение на това се разкрива благоприятна възможност за значително разтоварване на изискващи високи разходи технологични степени като газофикацията под налягане, хидрирането в течна фаза и полукоксуването (пиролизата).

Предпочитаният температурен обхват за деполимеризация при предлагания от изобретението метод е от 150 до 470°C . Особено подходящ е обхватът от 250 до 450°C . Времето на престояване може да възлиза на $0,1$ до 20 часа. Като общо взето достатъчен се оказва обхватът от 1 до 10 часа. При предлагания от изобретението метод налягането се оказва по-малко критична величина. Напълно благоприятно може да бъде осъществяването на метода да се извърши при подналягане, примерно когато

по технологични съображения се налага изсмукване на летливи съставки. Приложими са обаче и относително високи стойности на налягане, които изискват обаче по-големи разходи за апаратура. Общо взето, налягането би могло да бъде в обхвата от 0,01 до 300 bar, и по-специално от 0,1 до 100 bar. Методът може да се осъществи преимуществено при нормално налягане или при налягане леко над нормалното, например до около 2 bar, което значително понижава разходите за апаратура. За да се постигне колкото е възможно по-пълно обезгазяване на деполимеризата и за да се повиши още повече относителният дял на кондензата, препоръчително методът се осъществява при леко подналягане, слизащо някъде до около 0,2 bar.

Деполимеризирането може за предпочитане да се извърши с добавянето на някакъв катализатор, примерно на Lewis-киселина, като алуминиев хлорид, на радикалообразуваща субстанция като пероксид или на някакво метално съединение, примерно цеолит, импрегниран с разтвор на сол на тежък метал.

Деполимеризирането може да се извърши в условията на турбулентен поток, примерно с помощта на механична бъркачка, но също така и чрез преизпомпване на съдържанието на реактора.

Други предпочитани изпълнения на метода се състоят в извършването на деполимеризация в присъствието на инертен газ, т.е. на газ, който има инертно поведение спрямо вложените материали и продуктите от деполимеризацията, например CO_2 , CO или въглеводороди. Методът може да се осъществи и чрез въвеждането на стрипинг газове и пари, като азот, водна пара или

дането на стрипинг-газове и пари, като азот, водна пара или въглеродородни газове.

По принцип като предимство на метода може да се счита това, че в тази част на процеса не се налага да се добавя водород.

В качеството на течна спомагателна фаза, респективно като разтворител или смес от разтворители са подходящи примерно използвани органични разтворители, също така и отпадъчни разтворители, несполучливи производствени шаржи от органични течности, отработени масла или фракции от рафинирането на земно масло, примерно вакуумни остатъци. Но е възможно и да се работи без добавянето на разтворители и чужди масла или рециркулирани собствени масла.

Деполимеризацията може да се осъществи в обикновен реактор, например в котелен реактор с бъркачка и външна циркулация, оразмерен за съответните параметри на процеса, като налягане и температура, и изработен от материал, резистентен на евентуално възникващите кисели съставки, като хлороводород. Особено когато деполимеризацията се извършва чрез прибавяне на катализатор, като подходящи за целта могат да се разглеждат технологиите "unit operations", каквито се използват при така нареченото Visbreaking на тежки сурови масла или на остатъчни масла при преработката на минерални масла. При необходимост същите трябва да бъдат адаптирани към изисквания-

та на предлагания в настоящото изобретение метод. Предимство е, че тази технологична степен може да се проектира за непрекъснат режим на работа, т.е. пластмасата се въвежда непрекъснато в течната фаза на реактора за деполимеризация, като също така непрекъснато се черпи деполимеризат, а също така и главна фракция.

В сравнение с по-сетнешните стъпки на преработка полукоксоване, хидриране в течна фаза или газификация, разходите за апаратура за деполимеризацията са сравнително ниски. Това важи най-вече за случаите, когато методът се осъществява със стойности близки до нормалното налягане, т.е. в обхвата от 0,2 до 2 bar. Също така и в сравнение с предварителните процедури на хидриране разходите за апаратура са значително по-малки. При оптимално управление на процеса на деполимеризацията последващите технологични стъпки могат да бъдат разтоварени до 50% и повече. Същевременно при деполимеризацията възниква съзнателно търсено повишаване на относителния дял на поддаващите се на кондензиране въглеводороди, който относителен дял може да се преработи в ценни продукти с помощта на известни и сравнително евтини методи.

Деполимеризатът се обработва лесно след разделянето му на газ и кондензат, тъй като запазва своята способност да бъде изпомпван и в този си вид представлява подходящ изходен материал за влагане в следващите технологични стъпки.

Съгласно изобретението деполимеризатът и кондензатът се

преработват отделно един от друг.

Кондензиращите продукти от деполимеризацията се подлагат преимуществено на хидриращо рафиниране с неподвижно разположен зърнист кателизатор. Така например кондензатът може да бъде подложен на обичайното третиране чрез хидриране с използване на предлаганите от търговската мрежа никело-молибденови или кобалтово-молибденови контакти при парциално налягане на водорода от 10 до 250 bar и температури от 200 до 430°C. При това, в зависимост от състава на получаваните кондензати, е целесъобразно да се предвиди един предварителен пласт на Guard за улавяне на увлечени с потока пепелни съставки или коксообразуващи съставки. Контактът е разположен по общоприетия начин на твърда основа и посоката на протичане на кондензата може да бъде от дъното по посока на горната част на колоната за хидротретиране или в обратна посока. За елиминиране на кисели съставки като халогеноводород, сяроводород и други подобни е целесъобразно да се предвиди захранването с вода, алкални съединения и евентуално корозионни инхибитори в кондензионната част на съответните сепаратори.

Поддаващите се на кондензиране продукти, респективно кондензатът, могат да бъдат подложени вместо на обичайното хидротретиране и на хидрираща рафинация в подвижен катализатор или в изместващ се (търкалящ се) катализаторен пласт.

След преминаването през апарата за хидриране (хидротретира) получаващият се при деполимеризацията продукт пред -

ставява например отличен материал за въвеждане в апарат за крекиране с водна пара.

Така например, полученият в апарата за хидриране (хидротритера) течен продукт се преработва като синтетичен суров нефт (Синкруд) в обичайните рафинерийни структури за получаване на горивни компоненти или се влага като химична суровина, примерно за получаването на етилен в етиленови инсталации.

Получаващите се при хидротритинга газообразни съставки са подходящи примерно за прибавяне към изходните продукти за реформинг с водна пара (Steam-Reforming).

При друго едно предпочитано изпълнение поне един от подпотоците на деполимеризата се подлага на газифициране под налягане.

В качеството на устройства за газификация под налягане са подходящи по принцип всички газификатори за летлив поток (Texaco, Shell, Prenflo), газификатори с неподвижен катализаторен пласт (Lurgi, Espag), както и газификатори Ziwi. Особено подходящи са технологиите за термично разлагане на въглеродороди с кислород, каквито се осъществяват в горивна камера при методите за газификация на масла чрез парциална оксидация на въглеродороди като пламъчна реакция. Реакциите протичат автотермично, а не каталитично.

Получаващият се при газификацията под налягане суров газ, състоящ се главно от CO и H₂, може да се преработи в син-

тезен газ или да се включи в производството на водород.

При едно друго предпочитано изпълнение поне един от подпотоците от деполимеризата се отвежда за хидриране в течна фаза. Хидрирането в течна фаза се предпочита най-вече в случаите, когато от деполимеризата трябва да се получи голям относителен дял на течни въглеводороди. За подробно описание на използването на хидрирането в течна фаза за производството на бензин и евентуално на дизелово гориво от суров нефт може да се посочи германският патент № 933 826.

Хидрирането в течна фаза на подавания се на изпомпване течливо-вискозен деполимеризат се осъществява, примерно, като се добавя евентуално вакуумен остатък с плътност на земно масло и след компресия до 300 bar се прибавя хидриращ газ. За предварително затопляне материалът от реакцията се преработва през разположени последователно топлообменни апарати, в които се осъществява топлообмен между потоците на продукта, примерно термосепаратор - фракция от върха на колоната.

Предварително подгрятата обикновено до 400°C смес за извършване на реакцията след това се загрява до желаната температура за протичане на реакцията и се подава към реактора или към каскада от реактори, за извършване на хидрирането в течна фаза.

В един разположен след това термосепаратор се осъществява под технологичното налягане в процеса отделяне на газообразните при температурата на реакцията компоненти от теч-



/22979

- 17 -

ните и твърдите съставки. В последните са включени и съпътстващите неорганични съставни части.

От газообразната фракция най-напред се отделят в сепаратор тежките маслени компоненти, които след връщане в термодинамично равновесие могат да бъдат отведени за атмосферна дестилация.

От останалия, в случая некондензиран относителен дял най-напред в една последваща система от сепаратори се отстраняват технологичните газове, обработват се в газопречиствателна инсталация и се връщат като циркуляционен газ. Остатъчното количество от продукта в термосепаратора може, примерно, да се очисти след допълнително охлаждане от технологичната вода и да се подаде на дадена атмосферна колона за по-нататъшна преработка.

Течният извлек от термосепаратора може по целесъобразност да се декомпресира в две степени и за отделяне на остатъчното масло да се подложи на вакуумна дестилация. Сгъстеният остатък, който съдържа също и вторични неорганични съставки, може да бъде въведен в инсталацията за газификация в течна или твърдо състояние за получаването на синтезен газ.

Получаващите се при хидрирането в течна фаза остатъци (остатък след термосепаратора), както и получаващият се при полукоксоване на деполимеризата полукокс, съдържащ все още неорганични съставки, могат да се оползотворят в друга термична технологична стъпка, като получените в нея остатъци,

съдържащи съпътстващи неорганични съставни части, могат да се преработят по-нататък, примерно за получаване на метал.

Добитите леки и средни маслени фракции от хидрирането в течна фаза могат да послужат при обичайните рафинерийни структури като ценни суровини за получаването на горива или като изходни материали за пластмаса, като олефини или ароматни съединения. Тъй като тези продукти, получени от хидрирането в течна фаза, не са стабилни за съхраняване, те могат да бъдат подложени на предвиденото в настоящия метод за кондензата, респективно за подаващите се на кондензиране съставни части обработване чрез хидриране (Hydrotreating).

Предпочитано изпълнение на предлагания в изобретението метод се състои в това, че подаващият се на изпомпване вискозен деполимеризат след отделяне на газообразните и кондензиращи деполимеризационни продукти се разделя като течен продукт на подпотци - единият подаван към инсталацията за газификация под налягане, а другият подаван към инсталацията за хидриране в течна фаза.

Предлаганото с настоящото изобретение разделяне на изпомпвания вискозен деполимеризат на подпоток, подаван за газификация под налягане, и на подпоток за хидриране в течна фаза, респективно за пиролиза, в съчетание с разделното обработване на показващите способност за кондензиране съставки в технологична стъпка за хидротритинг, води до значително по-добро използване на инсталациите. При съоръженията, проектирани за газификация под налягане на твърди горива или за термично разла-

гане на въглеродороди с кислород, респективно при инсталациите за хидриране в течна фаза на съдържащи въглерод материали под високо налягане става въпрос за капиталоемки технологични съоръжения, чийто производствен капацитет се използва оптимално, когато бъдат разтоварени от количеството влагани материали, както в случая на предлагания тук метод тези влагани материали предварително се отделят като поток от кондензат и се подлагат в апарат за хидриране (Hydrotreater) на специална обработка при сравнително леки технологични условия.

Друга една предпочитана опция на настоящия метод се състои в това, че най-малкото един подпоток от деполимеризата се подлага на полукоксоване, като се получават швелов газ, швелов катран и полукокс.

Получаващият се при деполимеризацията газообразен, респективно във вид на воднист разтвор, способен да кондензира хлороводороден газ може да се насочи към специална употреба, в смисъл на оползотворяване на съдържащите се в тях вещества. Останалите фракции, които не се явяват част от преминаващите в газообразно състояние или кондензиращи като добив на течен продукт деполимеризационни продукти, и които могат да съдържат също хлорорганични или съединения, съдържащи сяра и азот, се отделят в процеса на хидриране в течна фаза, респективно в рамките на включената в този процес преработка на остатъците, от хетероатомите хлор, сяра, азот, а също и от кислород, които се

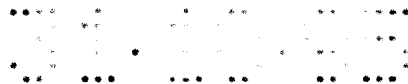
отделят като водородни съединения.

Понякога съдържанието на халоген във влаганите вторични пластмаси е статистически значимо, така че е уместно извлечените при деполимеризацията продукти да бъдат подложени на очистване, при което се отделят предимно във вид на воднисти халогеноводородни киселини образувалите се халогеноводороди, така че да могат да бъдат преработени за извличане на съдържаните се в тях вещества.

Освободените от евентуални кисели съставни части, като халогеноводороди, газообразни продукти от деполимеризацията могат приоритетно да се използват в газа за получаване на водород или към газа на водородната циркулация при хидрирането в течна фаза. Същото важи и за отделените при полукоксуването швелови газове.

Благодарение на комбинирането на деполимеризация, обработка чрез хидриране на получените дестилатни съставни части, хидриране в течна фаза, газификация (частична оксидация) и/или полукоксуване деполимеризата от течната фаза става възможно посочените технологически особено капиталоемки и комплексни, но допускащи присъствието на неорганични съставки технологични степени да бъдат по-малко натоварени. Предлаганият от изобретението метод осигурява висок потенциал за повторно използване на веществата от вложените пластмаси.

Така например, при подходяща комбинация на описаните



/22979

- 21 -

технологични стъпки е възможно да се постигне практически пълно оползотворяване на съдържащия се във вложените пластмаси органичен въглерод. До голяма степен се реализира дори получаването и вторичното преработване на съдържащите се във вложените пластмасови отпадъци въглеродни, респективно въглеводородни вериги. Дори и остатъчните неорганични съставки могат да бъдат оползотворени във вторична преработка, примерно за обратното получаване на метал. Те могат, най-малкото, да се използват частично в смлян вид като катализатори при хидрирането в течна фаза.

Методът съгласно предлаганото изобретение, с неговите основни технически инсталации - устройство за деполимеризация, хидротритър, газификация под налягане, хидриране в течна фаза, инсталация за полукоксоване и инсталация за преработка на газообразните продукти от деполимеризацията, е показан схематично на Фиг. 1. На фигурата конфигурацията с инсталация за полукоксоване е дадена зашриховано като техническо решение по избор. Разделянето на съответните материални потоци е онагледено с показаните схематично тръбопроводи. Номерата на позициите във Фиг. 1 имат следните значения:

- 1 - реактор за деполимеризация
- 2 - хидротритър
- 3 - хидриране в течна фаза
- 4 - инсталация за газифициране
- 5 - инсталация за полукоксоване

- 6 - стара пластмаса
- 7 - вакуумни остатъци
- 8 - солна киселина
- 9 - газове (метан, етан, пропан, H_2 и пр.)
- 10 - кондензат
- 11 - деполимеризат
- 12 - газове (метан, етан, пропан, H_2S , NH_3 , H_2 и пр.) -
например за реформинг с водна пара
- 13 - синкруд II (например за инсталацията за олефин)
- 14 - газ за синтезиране (CO/T_2)
- 15 - шлак, сажди (например за обратно добиване на метал)
- 16 - газове (метан, етан, пропан, H_2S , NH_3 , H_2 и пр.) -
например за реформинг с водна пара (Steam-Reforming)
- 17 - синкруд I (например за рафинерията)
- 18 - остатък от хидрирането (например за инсталацията за
газифициране)
- 19 - газове (например за хидрирането в течна фаза)
- 20 - катран (например за хидрирането в течна фаза)
- 21 - кокс (например за инсталацията за газифициране)

Схемата на преминаващите количества за конфигурацията съгласно Фиг. 1 ще разгледаме въз основа на примерно изпълнение за посочените постъпващи (вложени) продукти.

Съответно раздробената, евентуално измита и изсушена вторична пластмаса се подава непрекъснато към реактора 1, съо -

ръжен с приспособления за загряване, разбъркване, поддържа-
не на налягането, съответните входни и изходни клапани, както
и устройства за измерване и регулиране за контролиране на ни-
вото.

В един типичен за случая вариант се отделят, отнесени към
към общия, участвуващ в реакцията продукт, 50,0 тегловни процента
деполимеризат, 40,0 тегловни процента кондензат, 5,0 тегловни
процента газообразен хлороводород и 5,0 тегловни процента дру-
ги газове. Кондензатът се подава към хидротритър 2, от който
през горната част на колоната се извличат 35,0 тегловни про-
цента от синкруд, който се подава към инсталацията за олефин, а
така също и 5,0 тегловни процента газообразни реактивни про-
дукти, които се подават за реформинг с водна пара.

От деполимеризата 25,0 тегловни процента се отвеждат
към хидрирането в течна фаза 3 и 25,0 тегловни процента към
устройството за газифициране 4. Към хидрирането в течна фаза
се подават като рецикличен поток още 25,0 тегловни процента
вакуумен остатък. Извличат се 10,0 тегловни процента газооб-
разни реактивни продукти, подавани към реформинга с водна па-
ра, 40,0 тегловни процента от синкруд, който се подава в оби-
чайната рафинерийна структура, и 5,0 тегловни процента оста-
тък, който може да се подаде към инсталацията за газифицира-
не 4. Реакционният продукт от устройството за газифициране
при типична процедура се състои от 24,0 тегловни процента от
някакъв синтезен газ, както и от около 1,0 тегловен процент
сажди с пепелно съдържание.

По избор потокът на продукта от деполимеризацията от реактор 1 може да се насочи частично към инсталацията за пиролиза, респективно за полукоксоване 5 за получаването на пиролизен кокс, швелов катран и швелов газ. Пиролизният кокс се отвежда към устройството за газификация, а швеловият катран и швеловият газ - към хидрирането в течна фаза.

Обогатените неорганични съставки в деполимеризата се концентрират допълнително при следващата преработка. Когато деполимеризатът се отвежда за газифициране, тези неорганични съставки остават след това в изнесената шлака. При хидрирането в течна фаза те се съдържат в остатъците от хидрирането, а при полукоксоването - в полукокса. Ако остатъкът от хидрирането и/или полукоксът се отведат за газифициране, всички неорганични съпътстващи съставки, внесени при предлаганата от изобретението технология, ще напуснат преработвателния процес във вид на шлака от газификатора.

На Фиг. 2 е показано предпочитано изпълнение на захранващата част за вторични или отпадъчни пластмаси в инсталация за деполимеризация със съответната преработваща част за газообразни и за поддаващи се на кондензиране деполимеризационни продукти. Цифровите означения на позициите имат следното значение:

- 1 - силос за вторична пластмаса
- 2 - реактор за деполимеризация

- 25 -

- 3 - пещ
- 4 - циркуляционна помпа
- 5 - помпа за суспензията
- 6 - хранващ резервоар
- 7 - помпа за високо налягане
- 8 - кондензатор
- 9 - скрубер със солна киселина
- 10 - газове
- 11 - прясна вода
- 12 - водниста солна киселина
- 13 - кондензат (примерно към хидротритера)
- 14 - остатък от вакуума
- 15 - смес деполимеризат/вакуумен остатък (примерно за хидрирането във течна фаза)
- 16 - транспортно приспособление.

Посредством транспортното приспособление 16 старата или отпадъчна пластмаса достига в силос 1 и оттам - в реактор 2. Подгряването на съдържанието на реактора се осъществява посредством циркуляционна система, състояща се от циркуляционната помпа 4 и пещта 3. С помощта на помпата за суспензия 5 от циркуляцията се отделя поток, който в хранващия резервоар 6 се размесва с подавания през тръбопровод 14 вакуумен отпадък и след това с помощта на помпата за високо налягане 7 се отвежда за по-нататъшна преработка. Получаващите се в реактор 2

газове и поддаващи се на кондензиране съставки се отвеждат през кондензатора 8 и се разделят. След преминаване през скрубера със солна киселина 9 очистените газове 10 се отвеждат за по-нататъшна преработка. Съдържащите се преди това кисели съставки след промиването се отстраняват във вид на водниста солна киселина 12. Отделилият се в кондензатора 8 кондензат се подава за по-нататъшно оползотворяване.

ПРИМЕР 1

ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА ВТОРИЧНИ ПЛАСТМАСИ

В котелен реактор с бъркачка с вместимост 80 m^3 , снабден с циркулационна система с мощност $150 \text{ m}^3/\text{h}$, се въвеждат непрекъснато пневматично 5 t/h смесени агломерирани парченца пластмаса със среден диаметър на зърната 8 mm . При смесената пластмаса в случая става въпрос за материал от битови отпадъци, събирани от Dualen Systems Deutschland, който съдържа обикновено $8\% \text{ PVC}$.

Пластмасовата смес е деполимеризирана в реактора при температури между 360°C и 420°C . Получени са четири фракции, като количественото им разпределение в зависимост от температурата в реактора е показано на следната таблица:

Т [°C]	I	II	III	IV
	Газ [Тегл. %]	Кондензат [Тегл. %]	Деполимеризат [Тегл. %]	HCl [Тегл. %]
360	4	13	81	2
380	8	27	62	3
400	11	39	46	4
420	13	47	36	4

Потокът на деполимеризата (III) се извлича непрекъснато и се отвежда заедно с гъстия като земно масло вакуумен остатък към инсталация за хидриране в течна фаза за по-нататъшно разлагане. Вискозитетът на деполимеризата е от порядъка на 200 mPas при 175°C.

В отделна инсталация се извършва кондензирането на въглеродородните кондензати (поток II), които се отвеждат след съответна по-нататъшна преработка към хидротритър. Газообразният хлороводород (поток IV) се отнема с вода и се отделя във вид на 30% водниста солна киселина. Въглеродородните газове (поток I) се подават в инсталацията за хидриране в течна фаза за кондициониране.

ПРИМЕР 2

ДЕХЛОРИРАНЕ НА КОНДЕНЗАТА

Кондензатът от дадена инсталация за деполимеризация, получен при температура между 400°C и 420°C от пластмасова смес (подборка от битови отпадъци на DSD), се очиства от HCl чрез промиване с амониачен разтвор. След очистването кондензатът показва 400 ppm съдържание на Cl.

Третираният по този начин кондензат се подлага на каталитичен процес на дехлориране в апаратура с непрекъснато действие. В случая кондензатът се компресира до 50 bar и след това се натоварва с водород, така че да се спазва съотношение газ/кондензат от 1000 l/kg. Сместа се подгръва и се преобразува в реактор с неподвижен пласт с никелово-молибденов катализа -

тор. След напускане на реактора сместа се промива с амониачна вода, така че образуваният се HCl преминава изцяло във воднистата фаза. Преди релаксацията на реактивната смес е извършено разделяне на газовата и течната фази, така че тези газова и течна фази могат да бъдат възвърнати поотделно в термодинамично равновесие. След релаксацията течната фаза е разделена на водниста и на органична фаза.

Органичната фаза, която в количествено отношение представлява повече от 90 тегловни процента от вложения кондензат, показва в зависимост от избраните реакционни условия следното съдържание на Cl:

ТЕМПЕРАТУРА [°C]	WHSV [kg Öl/kg Kat./h]		
	0,5	1	2
370	-	< 1	3
390	3	< 1	< 1
410		< 1	< 1

Тези свойства на кондензата съответстват при всички условия за протичане на реакцията на изходните данни на рафинерия за минерални масла и могат да бъдат насочени там към основната дестилация или към някои специфични преработващи инсталации (например към крекиране с водна пара).

ПАТЕНТНИ ПРЕТЕНЦИИ

1. Метод за преработване на вторични или отпадъчни пластмаси с цел получаване на химични суровини и на течни горивни компоненти чрез деполимеризация на вложените вещества без добавяне на водород до получаване на фаза, която може да се изпомпва, и на летлива фаза, разделяне на летливата фаза на газова фаза и на кондензат, респективно на кондензиращи деполимеризационни продукти, които се подлагат на обичайните рафинерийни стандартни процедури, като оставащата след отделянето на летливата фаза, поддаваща се на изпомпване фаза се подлага на хидриране в течна фаза, газифициране, полукоксоване или на комбинация от тези технологични стъпки.

2. Метод съгласно Претенция 1, характеризиращ се с това, че деполимеризация се извършва при налягане от 0,01 до 300 bar за предпочитане от 0,1 до 100 bar, и предимно от 0,2 до 2 bar, при температура от 150°C до 470°C, за предпочитане от 250°C до 450°C, и при време на престой от 0,1 до 10 h, за предпочитане от 0,5 до 5 h, като се извличат три подпотока в количества от: 1) 15,0 до 85,0 тегловни процента деполимеризат, 2) 10,0 до 80,0 тегловни процента кондензат, както и 3) 5,0 до 20,0 тегловни процента газова смес, изчислени съответно към вложената пластмасова смес.

V O P B 270 L 07

3. Метод съгласно претенция 1 и 2, характеризиращ се с това, че деполимеризацията се извършва с прибавянето на катализатор.

4. Метод съгласно поне една от горните претенции, характеризиращ се с това, че деполимеризацията се извършва в условията на турбулентен поток.

5. Метод съгласно поне една от горните претенции, характеризиращ се с това, че деполимеризацията се извършва в присъствието на инертен газ.

6. Метод съгласно поне една от горните претенции, характеризиращ се с това, че деполимеризацията се извършва с прибавянето на дестилиращи агенти като азот, водни пари, газове, съдържащи въглеводород, или други вещества, кипящи при ниски температури.

7. Метод съгласно поне една от горните претенции, характеризиращ се с това, че към вложените вторични или отпадъчни пластмаси се прибавя спомагателна течна фаза.

8. Метод съгласно поне една от горните претенции, характеризиращ се с това, че кондензатът се подлага на хидриращо рафиниране с катализатор с неподвижен катализиращ слой.

9. Метод съгласно поне една от горните претенции, характеризиращ се с това, че кондензатът се подлага на хидриращо рафиниране в подвижен катализатор или в изместващ се

31.10.95

V O P B 270 I 07

Патент. претенции

- 3 -

(търкалящ се) катализаторен слой.

10. Метод съгласно поне една от горните претенции, характеризиращ се с това, че след евентуалното междинно въвеждане на очистване за отстраняване на киселите съставни части, като хлороводород, газообразните продукти от деполимеризацията се подават към хидрирането в течна фаза.