

文章编号: 1005-8893 (2002) 03-0012-03

废塑料制备燃料油热裂解与催化裂解工艺研究比较^{*}

杨基和¹, 姚致远¹, 严明亮², 陈良军²

(1. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 对废塑料制备燃料油的热裂解和催化裂解两种不同工艺从技术、经济角度进行分析研究对比, 证明热裂解具有工艺简单、设备投资少、无催化剂再生要求等特点, 但产品质量差, 汽油、轻柴油收率低是其主要缺陷, 而催化裂解则反之。经过论证得出催化裂解工艺适用于大型化、集中处理废塑料的场合, 热裂解适合于中小型生产的结论。

关键词: 废塑料; 燃料油; 热裂解; 催化裂解

中图分类号: TE 992.3

文献标识码: A

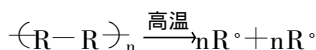
塑料工业的迅速发展及人们对塑料制品需求量的不断增加, 必然会产生一些负面影响, 导致“白色污染”。在丢弃的废旧塑料制品中不乏有对动植物有害成分, “掩埋、焚烧”可能产生二次环境污染, 不能从根本上解决问题。通过特殊的化学手段处理废塑料, 使之转化为重要的能源产品——燃料油是目前世界各国研究的热门课题。塑料是分子量在 $10^4 \sim 10^7$ 范围内的聚合物, 燃料油是分子量在 $100 \sim 500$ 之间的混合烃。两者的最基本的元素均是 C、H。所谓特殊的化学手段即裂解法, 是使大分子聚合物裂解为低分子的混合烃的过程。其工艺不外乎热裂解和催化裂解两种, 本文就这两种工艺的利弊、适用场合作一探讨。

1 技术对比

1.1 裂解机理

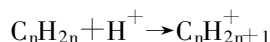
裂解反应主要表现在 C—C 键断裂, 同时辅助 C—H 键断裂。热效应为强吸热过程, 即外界必须提供大于 C—C 键键能的能量, 反应才能顺利进行。

对热裂解而言, 大分子物质在高温下主要发生两类化学反应^[1]。一类是裂解反应, 生成小分子烃类即气体、汽油、柴油等物质; 另一类是缩合反应即原料和中间产物中的芳烃、烯烃等缩合成更大的分子产物, 以残油形式存在。热裂解按照自由基反应机理。首先在分子中键能较低的 C—C 键处断裂, 生成两个自由基:



生成的小分子自由基从原料中夺取氢, 本身变成烷烃或烯烃, 而把原料变成自由基, 当两个自由基结合时, 链反应终止。

催化裂解反应是在一定温度下, 有催化剂存在的条件下, 发生裂解、氢转移、缩合等特征反应。到目前为止正碳离子学说为解释催化裂解反应机理比较好的一种学说^[1], 正碳离子的基本来源是由一个烯烃分子获得一个 H^+ 而生成



H^+ 则源于催化剂表面。常用固体硅酸铝、分子筛催化剂表面都具有酸性, 故能提供 H^+ 这些催化剂还具有异构化功能, 使产物中异构烃含量增多, 由于生焦反应是特征反应, 过程中必定有大量焦炭沉积于催化剂表面^[1], 使催化剂失活, 必须进行烧

* 收稿日期: 2002-05-16

基金项目: 2001 年江苏石油化工学院科技基金资助

作者简介: 杨基和 (1955-), 女, 江苏泰州市人, 副教授, 主要从事石油及石油化工产品开发和工程研究工作; 2

一 本院石油加工专业 2001 届毕业生

焦再生。

1.2 实验室研制分析

1.2.1 原料及仪器设备

原料：粉碎、洗净、凉干的 PE、PP、PS、PVC 混合物，底料，HCl 吸收剂。

催化剂：自制改性 ZMS-5（A）、重油裂解催化剂（B）、常规催化裂解催化剂（C）。

仪器设备：三口圆底烧瓶、冷凝器、可调压电热套、茂福炉、分析产品质量所用各种仪器等。

实验装置简图见图 1。

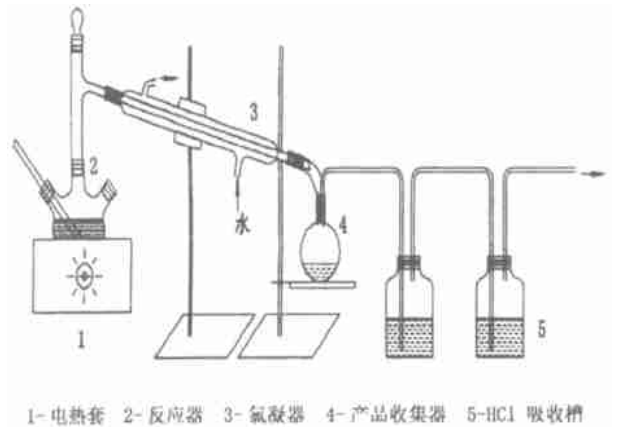


图 1 实验装置图

1.2.2 热裂解过程

将固体物料装入三口烧瓶中，加热熔融。实验中发现，因固态物质为片状、块状，互相之间间隙较大，导致传热速度慢、不均匀。因此选择分散相液体底料放入其中一起加热，很快改善了传热效果。PVC 塑料为含 Cl 物质，在气体烃逸出时伴有大量酸臭味的 HCl 气体，造成环境二次污染，另一方面引起后续分离设备腐蚀。故选择一种 HCl 吸收液，在气态馏出物进入接收瓶以前先进行 HCl 的吸收，见简图。反应在 230℃ 时有少量气体生成，在 485 ~ 520℃ 时产气量达到最大，最后瓶底有少量残液。停留时间为 45 min，其热裂化物料平衡见表 1。产品质量分析见表 2。

1.2.3 催化裂解过程

首先活化催化剂，达到一定温度后加入废塑料、底油，重复热裂解操作，反应在 400 ~ 450℃ 时产气量最大，反应周期也为 45 min 左右。新鲜催化剂为白色粉末状，反应结束后待生剂为黑色，呈微小颗粒状。将待生剂送入茂福炉中烧焦成灰白色，重复使用 8 次后失效。过程中摸索出催化剂用量占进料总量 4% 为宜。同时对 A、B、C3 种催化

剂的功能、寿命进行反复多次实验，发现 A、B 剂性能相当，且效果好于 C 剂。催化裂解物料平衡，产品质量分析分别见表 1、表 2。

表 1 物料平衡表

名称		热裂解		催化裂解	
		kg/h	%	kg/h	%
进 料	废塑料	225	71.4	300	71.4
	底料	90	28.6	120	28.6
	合计	315	100	420	100
产 物	裂解气	38	12.1	27	6.4
	汽油	42.5	13.5	74.7	17.8
	柴油	129	40.9	194	46.2
	重馏分油	95.1	30.2	88.8	21.2
	残液或焦质	7.3	2.3	31.3	7.5
	损失	3.15	1.0	4.2	1.0
	合计	315	100	420	100

表 2 产品质量分析表

名称	热裂解		催化裂解		实验方法
	汽油	柴油	汽油	柴油	
馏程：初馏/℃	35	207	35	205	GB255—94
50%/℃	137	300	139	290	
98%/℃	205	355	204	346	
辛烷值/ RON	83		90.6		GB503—94
冷滤点/℃		24		7	SY2413—94
不饱和烃含量，%	11.29	28.92	10.72	25.49	SY2114—94
外观	黄	深棕色	浅黄	淡棕色	目测
重馏分油外观/25℃凝固膏状				不凝固	目测

1.2.4 实验结果讨论

从实验现象和实测结果可知，热裂解工艺简单，无须催化剂活化和再生。但在相同反应时间内，热裂解所需反应温度高于催化裂解法，导致产品中裂解气和重馏份油收率高汽油和轻柴油收率低，符合一般裂解反应规律，即温度越高，二次反应越严重，选择性越低。从质量上看，热裂解的汽、柴油中不饱和烃含量高于催化裂解，说明烯烃含量高，产品安定性不好，两类油品分别放置十天后，前者颜色变化明显。催化裂解汽油辛烷值为 90.6，而热裂解汽油为 83，说明催化剂具有异构化功能，产物中异构烃增加，提高了辛烷值。催化柴油冷滤点 7℃，热裂解为 24℃，这是由于热裂解的局限性，分子中一些大分子网状结构没有打破，影响了其低温流动性能。

2 经济分析

据有关部门统计，我国塑料生产能力已达 300 万 t/a，对一个中等城市，年产废塑料 2 000 t 以上^[2]。如将 2 000 t 废塑料变为裂解气、汽油、柴

油等燃料,产生的经济效益和社会效益十分可观。与热裂解工艺相比较,催化裂解工艺轻油收率高,产品质量好。特别是汽油辛烷值为 90.6,可以直接作为 90[#]无铅汽油使用。与重油催化裂化工艺实验相比较,废塑料催化裂解工艺操作压力、反应温度、轻油收率与其相当。所不同的是前者停留时间短,反应过程需半小时;后者需 45 min 左右,且轻油中的汽油收率高于柴油。如果将固体熔融所需时间减去,两者基本相似。参考大型催化裂化炼油装置,前置固体熔融炉,废塑料催化裂解工艺完全可以形成大型化、连续化、自动化生产。将每个县市每年产生的 2 000 t 废塑料或将国内的废塑料按地区集中加工处理,规模在 5 万 t/a 左右或更大些,采用催化裂解连续生产技术。因裂解反应为强吸热,而催化剂的再生为强放热,精馏过程也需提供一定热量,若将反应—再生、反应—精馏有机的结合起来,这样的过程处理量大,能量充分互补,综合利用,实现边反应边进行产品切割分离,同时进行催化剂循环再生重复使用。

废塑料催化裂解制备燃料油的主要设备有:原料洗涤、粉碎设施;固体熔融罐;加热炉;反应—再生器;HCl 吸收塔;精馏塔;各类储罐;机泵管阀等。若年处理 5 万吨废塑料,总投资需约 1.5 亿元^[3]。裂解气、汽油、柴油、重组分油平均价约为 2 500 元/t,加工成本为 1 300 元/t,总收率按 91.5%计,则年销售收入为 1.1 亿元。投资回收期约为 1.5 年。由于是大型环保项目,根据国家有关政策,可享受 3~5 年减免税收及返回 70%增值税

的优惠。另外,还可以带动就业。这是催化裂解技术规模效应优势所在。

热裂解工艺轻油收率低,产品质量较差。其产品只能作为油品调合组分,但也有一定的经济效益和社会意义。因此,考虑灵活的间歇釜式操作。有料即开,无料即停,分散加工,投资少,见效快。

3 结 论

经充分的工艺研究和经济分析,对废塑料制备燃料油技术得出如下几点结论:①废塑料制备燃料油热裂解工艺和催化裂解工艺在技术经济上均可行。②两种工艺都可在常压条件下操作,停留时间相当,催化操作温度 400~450℃,催化剂需循环再生;热裂解操作温度 485~520℃。③催化裂解轻油收率高,产品质量好,汽油可直接作 90[#]无铅汽油使用;而热裂解油仅作为油品调合组分。④催化裂解应实现大型化、连续化、自动化操作,热裂解则为分散的,间歇釜式操作。

参考文献:

- [1] 林世雄.石油炼制工程(下册)[M].北京:石油工业出版社,1994.7—305.
- [2] 杜邵辉,吴刚.废塑料油化回收石油产品的工艺研究[J].辽宁化工,1995,29(3):46.
- [3] 冀星.废塑料降解制油品和化学品[J].石油化工,1997,19(8):564—570.

Study on the Process of Preparing Fuel Oil Using Waste Plastics by Method of Thermal Cracking and Catalytic Racking

YANG Ji-he¹, YAO Zhi-yuan¹, YAN Ming-liang², CHEN Liang-jun²

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: In this paper, the method of thermal cracking and catalytic cracking used to prepare fuel oil using waste plastics was studied. The result shows that thermal cracking has the characteristics of being simple, low equipment investment and requires no catalyst. But the product quality is poor, especially the yield of light oil is low in the thermal cracking. On the contrary, catalytic cracking product properties from CC are better than from thermal cracking. The catalytic cracking is suitable for big-scale facilities dealing with concentrated waste plastics, the thermal cracking is suitable for medium or small-scale facilities to dealing with waste plastics.

Key words: waste plastics; fuel oil; thermal cracking; catalytic cracking