

研究报告

废聚丙烯制取汽柴油馏分技术研究

冀星¹, 钱家麟², 王剑秋²

(1 中国工程院国际合作部 北京 100038; 2 石油大学化学学部 北京 102200)

[摘要] 采用热裂解、热裂解—催化改质、催化裂解等方法将废聚丙烯制成汽、柴油馏分。研究发现废聚丙烯垃圾可以不经任何处理直接作为裂解原料制取油品。分析了不同工艺条件下的汽油馏分及气体组成, 测定了汽油馏分的辛烷值以及柴油馏分的十六烷值, 并对三种方法进行了技术评价, 认为热裂解—催化改质是最为实用的油化方法。

[关键词] 废聚丙烯; 热裂解; 催化改质; 催化裂解

1 引言

由于聚丙烯比重小、坚韧、有较高的拉伸强度, 具有良好的耐热性、电绝缘性、延伸性及机械加工性能, 可通过挤压、注射、吹塑等制成各种零件, 因而在工业、农业、建筑业、国防等部门取得广泛的应用, 其生产与消费量逐年递增。1995年聚丙烯塑料制品产量为0.90 Mt, 预测到2000年, 聚丙烯需求量为1.20 Mt^[1]。然而随塑料生产的迅速发展与消费量的不断增加, 在生产消费过程中产生了大量的废塑料垃圾, 1992年发达国家的废塑料垃圾为15.23 Mt, 其中聚丙烯所占的比例为18%。截止1998年, 我国的固体废弃物达6.0 Tt^[2], 其中废聚丙烯的量大约为4 Mt。近年来随着建筑垃圾及包装所产生的垃圾量的增加, 聚丙烯在废塑料垃圾中所占的比例上升为25%左右。

对废塑料垃圾常用的处理方法有: 填埋、焚烧、熔融再生、油化技术, 其中油化技术是最有希望的一种方法。本文采用热裂解、热裂解—催化改质(二段法)、催化裂解三种方法制取了油品, 分析了三种方法的反应速度、液体收率、所得油品的性质, 对三种方法进行了综合评价。

2 实验

采用聚丙烯编织袋(垃圾)为裂解原料[催化裂解实验用5~10目($\phi=4\sim 1.98$ mm)的废聚丙烯

颗粒为原料], 在热裂解—催化改质及催化裂解中使用自制催化剂51#(催化剂A)、91#(催化剂B), 其制备方法、酸性分布以及水热处理过程见参考文献^[3]。

热裂解实验流程见图1。首先在系统中通入高纯氮气, (流量: 100 ml/min) 吹扫10分钟, 除去反应器与管路中的空气, 避免热裂解过程中原料的氧化反应。然后, 关掉氮气, 通过取气孔将集气瓶中的氮气放空, 调节液面位置, 使之与出水口水平, 再加热, 观察反应的进行状况, 记录反应时间, 反应结束, 计量收集器中水的体积, 分析气体组成, 液体产物进行色谱模拟蒸馏。

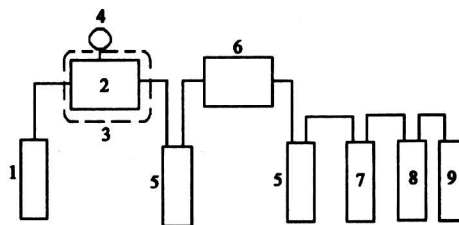


图1 热裂解法实验流程图

Fig.1 Schematic diagram of pyrolysis of plastic waste

注: 1 高纯氮 2 热裂解釜 3 加热电源与控温仪 4 热电偶
5 油品接收器 6 冷却器 7 反应观测窗 8 排水集气装置
9 液体接收计量装置

图 2 为热裂解—催化改质实验流程。将原料放入热裂解反应釜，催化剂放入催化裂解固定床反应器，通入氮气，吹扫集气瓶及体系中的空气，防止在反应过程中的氧化反应，在氮气环境中将催化剂加热至所需温度，并保持 1 小时；停止通氮气，加热原料至所需温度并保持此温度直至反应完全。

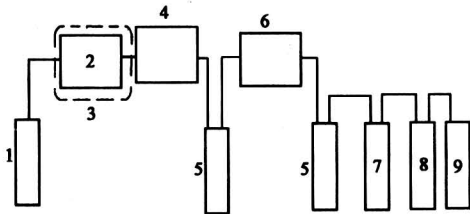


图 2 热裂解—催化改质反应装置与流程图
Fig.2 Schematic diagram of pyrolysis - catalytic upgrading of plastic waste
1 高纯氮 2 热裂解釜 3 加热电源与控温仪 4 催化釜
5 油品接收器 6 冷却器 7 反应观测窗 8 排水集气装置
9 液体接收计量装置

在催化裂解实验中，首先在体积流速为 $2.8 \text{ m}^3/\text{h}$ 的空气中将 130 g ， $20 \sim 40$ 目 ($\phi = 0.955 \sim 0.472 \text{ mm}$) 的催化剂加入反应器，并加热到所需的反应温度。然后将空气切换为纯度为 95% ，体积流速为 $2.8 \text{ m}^3/\text{h}$ 的氮气，同时以体积流速为 $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 的氮气吹扫进料管 5 分钟。将纯度为 95% 、体积流速为 $2.8 \text{ m}^3/\text{h}$ 的氮气切换为纯度为 99.9999% 、体积流速为 $2.8 \text{ m}^3/\text{h}$ 的氮气，吹扫

10 分钟，将尾气通过气体吸收瓶，调节静电除雾器的电压为 $40\,000$ 伏特。每隔 5 分钟加入 20 g 废塑料与 5 g 催化剂的混合物，收集产物。流程见图 3。

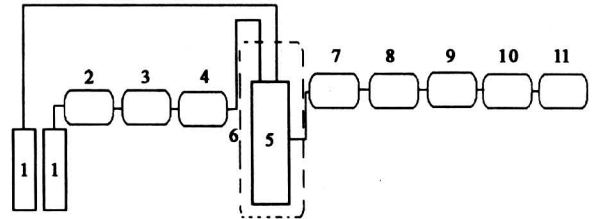


图 3 流化床催化热裂解实验流程

Fig.3 Schematic diagram of catalytic cracking of plastic waste in a fluid bed reactor
1 氮气；2 流量计；3 预热器；4 U 型压差计；5 流化床反应器；
6 保温层；7 水冷却管；8 干冰冷却管；9 静电除雾器；
10 溶剂吸收器；11 气体取样器

采用 HP5880 炼厂气分析仪分析气体组成；HP5880 色谱模拟蒸馏仪测定液体馏程；色谱法测定汽油馏分辛烷值；燃烧法测定聚丙烯中的碳、氢元素；电量法分析硫；化学发光法测定氮。

3 结果与讨论

3.1 废聚丙烯的组成分析

废聚丙烯编织袋污染物的质量分数及聚丙烯的元素分析结果示于表 1。

表 1 废聚丙烯原料中杂物及聚丙烯元素组成

Table 1 The content of pollutants in polypropylene waste and the elemental composition of polypropylene

废聚丙烯中聚丙烯及污染杂物的质量分数/%					聚丙烯元素组成/%			
水分	泥沙及金属	油污	其它	聚丙烯	C	H	N	S
3~5	30~35	1~2	4~7	51~62	82.81	13.78	0.0131	0.0087

由表 1 可以看出，废料中泥沙为主要污染物，这种污染物可以通过振荡方法加以除去，不建议采取水洗，以免产生污水及浪费水资源。少量的泥沙与金属并不影响塑料油化，这些污物会留在残渣中排出反应体系。水份在反应过程中会形成水蒸气冷凝后进入油品中，通过分离加以除去，大量的水份会影响催化剂的活性，可以通过晾晒除去。油污在塑料裂解过程中会分解成小分子物质，不影响油品

质量。总之，对聚丙烯废料可不经处理而作为裂解原料制取油品。

聚丙烯主要由 C、H 元素构成。N、S 元素含量分别比我国胜利、江汉、孤岛原油的 S 含量低，比威明顿原油的 N 元素含量低，同时，均低于我国汽油 GB484 - 89 标准及柴油的 GB2021 - 89 标准。由此可知，聚丙烯废料中的 N、S 元素不会影响油品质量。

综上所述，废聚丙烯垃圾可以不经任何处理直接作为裂解原料制取油品。

3.2 不同裂解工艺过程反应温度与气、液体收率及组成的关系

废聚丙烯热裂解、热裂解—催化改质及催化裂解3种工艺过程中反应温度、催化剂与反应产物收率之间的关系见表2。在400~500℃之间热裂解废聚丙烯，液相产物收率在90%~94%之间。汽油

馏分及柴油馏分在液相产物中所占的比例随温度升高而增加。汽油馏分收率在36%~42%之间，柴油馏分收率在21%~27%之间；重油馏份在液相产物中所占的比例随温度升高而减少，收率为24%~33%，且终馏点馏份中最高碳数随裂解温度的升高而降低。由于重油馏份在液相产物中所占的比例较高，因此，需对热裂解油品进行催化改质以使油品轻质化。

表2 废聚丙烯热裂解、催化裂解温度与收率的关系
Table 2 The relation between yield and reaction temperature of different processes

温度/℃	320	340	360	380	400	420	440	460	480	500
热裂解	气体				5.32	5.78	6.03	7.21	7.39	8.02
	总液收				90.53	90.86	91.62	92.78	93.63	93.25
	汽油				36.21	36.34	36.65	39.90	40.26	41.96
	柴油				21.72	23.62	22.91	25.05	26.22	27.04
	重油*				32.59	30.89	32.07	27.83	27.15	24.25
	最高碳数				46	45	45	44	42	41
催化裂解	总液收			51.46			51.24			
	催化剂A									
	汽油				22.64		32.79			
	柴油				21.61		15.37			
	重油*				7.20		3.07			
	总液收				51.24		50.36			
催化剂B										
汽油				25.62		29.71				
柴油				19.47		16.62				
重油*				6.15		4.03				
热裂解+催化改质	气体	21.70	20.43	19.08	28.51					
	总液收	71.72	76.23	79.08	70.01					
	催化剂A									
	汽油	50.92	54.89	54.57	53.91					
	柴油	17.93	19.06	22.93	15.40					
	重油*	2.87	2.29	1.58	0.70					
	气体	24.16	21.43	26.35	29.32					
	总液收	72.30	78.51	70.10	69.83					
	催化剂B									
	汽油	51.33	58.10	53.28	53.77					
柴油	19.52	18.84	16.12	14.66						
重油*	1.45	0.79	1.40	1.40						

*重油(初馏点>330℃)

由于不同的催化剂在不同的温度下具有不同的酸性和反应活性，因此，不同条件下的催化改质的气、液收率也不相同。用51#催化剂时液收随反应温度升高而增加，360℃时最高(79.08%)，然后减少，在380℃时，气体收率最高而液收和重油收率达到最低点。而91#催化剂液收最高点及重油收率的最低点在340℃。

催化反应的速度常数随反应温度而变化。在不同催化剂上各种反应的速度常数随温度的变化有不同的规律(温度系数不同)。用51#及91#催化剂所得的液体产物中，汽、柴、重油的比例随反应温

度变化的规律也不尽相同。但总的来说这两种催化剂活性适中，液收较高，对重油馏分裂解效果明显。

3.3 不同工艺、催化剂及反应温度下气体产物的组成

不同的裂解反应过程具有各自固有的特点，所产生的气体组成有明显的区别，见表3。

3.3.1 热裂解气体组成特点

高温时发生二次裂解，生成较多的低碳数的烃类，气体收率，裂解气体中的氢、甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、含量也随温度升高而增加。热裂

解过程中分子内与分子间自由基转移生成叔自由基,叔自由基链缩短生成烯烃,叔自由基发生 β 断裂生成烷烃,对于低碳数烃而言,链缩短速度高于

链转移速度,因此,同一裂解温度下,碳数为3、4、5的烯烃含量高于相应的烷烃。

表3 废聚丙烯裂解气体收率

Table 3 The composition of gases derived from pyrolysis of waste polypropylene

	热裂解		热裂解—催化改质 (380℃)		催化裂解 (380℃)		催化裂解 (440℃)	
	400℃	440℃	催化剂 A	催化剂 B	催化剂 A	催化剂 B	催化剂 A	催化剂 B
H ₂	0.30	0.37	1.80	1.05	1.53	2.60	2.20	2.88
CH ₄	3.29	4.31	2.97	5.17	-	-	2.37	0.98
C ₂ H ₆	3.86	8.86	9.02	8.03	-	-	1.74	0.94
C ₂ H ₄	1.69	2.15	2.88	2.98	-	-	4.41	2.58
C ₃ H ₈	5.23	7.78	11.94	4.53	2.15	3.42	3.22	2.69
C ₃ H ₆	15.86	16.36	16.71	20.63	53.28	22.19	21.99	38.43
nC ₄ H ₁₀	2.95	1.33	2.28	1.07	0.36	0.71	0.73	0.47
iC ₄ H ₁₀	-	0.10	20.87	13.71	4.91	11.52	12.52	14.67
nC ₄ H ₈	4.14	2.38	0.39	1.77	0.87	2.71	2.71	2.18
iC ₄ H ₈	2.23	2.29	3.86	9.28	5.79	8.50	8.00	11.08
cC ₄ H ₈	0.66	0.42	0.57	2.64	1.24	2.14	2.15	1.93
tC ₄ H ₈	0.80	0.55	0.88	4.15	1.83	3.58	3.18	3.26
C ₄ H ₆	0.88	0.64						
nC ₅ H ₁₂	5.29	8.22	5.06	6.46	0.22	0.82	0.81	0.26
iC ₅ H ₁₂	-	0.14	7.90	6.36	3.43	3.91	4.00	2.51
C ₅ H ₁₀	37.82	27.60						
C ₅ + C ₆			5.04	1.05	26.88	24.71	25.11	6.46
CO ₂			2.14	0.04	1.76	4.70	4.80	8.63
CO	1.14	1.09	1.72	1.68				

由于对称性稳定原理及空间效应,热解气中反丁烯含量高于顺丁烯。

热裂解生成异构烷烃需经过自由基转移过程,且正构烃又较异构烃稳定,因此,热裂解气中正丁烯、正丁烷、正戊烷的质量分数高于它们相应的异构体。

废料热裂解气体中的CO为废料中的添加剂分解所致。

3.3.2 热裂解—催化改质气体组成特点

在催化改质过程中形成正碳离子并有氢转移反应发生,正碳离子分解时不生成小于3个碳的正碳离子,且伯、仲碳离子趋于转化成叔碳离子,较高的反应温度又有利于生成反式烯烃,所以,气体中C₃、C₄组份含量增加,烷烃含量高于相应的烯烃,异构烃含量高于相应的正构烃,反式烯烃含量高于相应的顺式烯烃。其中的CO为废料中的添加剂分解所致。

3.3.3 催化裂解气体组成特点

对于380℃下进行的催化裂解反应,以催化裂

解反应为主,气体产物中未检测到乙烯、乙烷、甲烷等以自由基机理裂解反应产物。

在440℃进行的催化裂解中,热裂解反应与催化裂解反应同时发生,在尾气中可以检测到乙烯、乙烷、甲烷等以自由基机理裂解产生的产物,但以正碳离子机理进行的催化裂解反应为主,故尾气中丙烯等产物含量较高。且伯、仲碳离子趋于转化成叔碳离子,使得气体中的异构烃质量分数高于正构烃。

裂解过程中形成正碳离子需经过氢转移反应才能生成烷烃,且氢转移反应发生的几率取决于催化剂的氢转移活性,因此,烯烃含量高于同碳数的烷烃。

较高的反应温度,脱氢生成烯烃的反应加剧,反式烯烃对称性好,比较稳定,因此,气体中其质量分数高于相应的顺式烯烃。

由于反应体系中氧气的含量较高,尾气中含有一定量的二氧化碳,而没有一氧化碳。

3.4 废聚丙烯裂解生成汽油馏分的组成及性质

经分析得出废聚丙烯热裂解所得汽油馏分的正构烷烃、烯烃的含量为 90.50%, 异构烷烃、环烷烃、芳烃的含量较低, 这种组成使得汽油馏分的辛烷值不超过 80 且稳定性差。经过催化改质所得汽油馏分中正构烷烃、烯烃的含量大为降低, 而异构烷烃、环烷烃、芳烃的含量升高, 其研究法辛烷值(色谱法测定)可高达 90.8, 可以作为车用汽油调和组分。因此, 催化改质是提高汽油馏分的辛烷值和改善稳定性的有效途径。

聚丙烯废料在催化剂作用下, 在 440℃ 催化热裂解, 所得汽油馏分的研究法辛烷值在 87 左右, 汽油馏分中以异构烷烃与烯烃为主要组分, 环烷烃与芳烃的含量次之, 正构烷烃含量最低, 见表 4。

3.5 废聚丙烯裂解生成柴油馏分的性质

废聚丙烯在 440℃ 热裂解, 所得柴油馏分馏份的性质见表 5。由公式:

十六烷值指数 = $-418.51 + 162.41 (\log t_{50} / \rho_{20})^{[4]}$ 计算得该柴油馏分的十六烷值指数为 45.35。

聚丙烯废料在催化剂作用下, 在 440℃ 催化裂解所得柴油馏分的十六烷值指数在 44~45.3 之间。较原油在分子筛催化剂作用下催化裂化所得柴油馏分的十六烷值指数高, 符合国标 GB2021-89 的要求。其中聚丙烯废料在 440℃、91# 催化剂作用下所得柴油馏分的十六烷值指数符合中国石油化工集团公司出口标准 SINOPEC 007-1987 所规定的 0 号与 -10 号柴油标准。

热裂解—催化改质法, 所得柴油馏分的十六烷值也可符合要求。

表 4 液体产物中汽油馏分组成及性质

Table 4 The composition and properties of gasoline fraction

	热裂解	热裂解—催化改质		催化裂解 (440℃)	
	(440℃)	A(380℃)	B(340℃)	A	B
正构烷	9.07	5.45	3.34	2.55	2.31
异构烷	5.09	23.69	18.96	30.92	28.53
烯烃	81.43	53.80	61.13	48.66	52.73
环烷烃	3.38	6.05	6.37	11.87	9.69
芳烃	1.03	11.01	10.20	6.00	7.11
辛烷值	80.0	87.3	90.8	86.6	88.6
稳定性	较差	较好		较好	

3.6 流化床催化裂解与固定床热裂解及热裂解—催化改质反应时间的差别

等量的聚丙烯废料采用流化床催化裂解方式进行裂解, 全部裂解所用时间仅是固定床热裂解—催化改质的十二分之一, 这是由于流化床反应器传热效果好, 同时使用催化剂提高了聚丙烯废料的裂解速度, 见表 6。

表 5 液体产物中柴油馏分的性质

Table 5 The properties of gas oil fraction

	热裂解	热裂解—催化改质		催化裂解 (440℃)	
	(440℃)	A(380℃)	B(340℃)	A	B
$\rho_{20}/g \cdot (cm^3)^{-1}$	0.8568	0.8617	0.8567	0.8687	0.8674
$t_{50}/^\circ C$	280	280	270	298	300
十六烷值指数	45.35	42.72	42.42	44.06	45.30
稳定性	较差	较好		较好	

表 6 等量聚丙烯全部裂解所需时间

Table 6 The reaction time for full pyrolysis of waste polypropylene in different processes

	热裂解	热裂解(固定床)	催化热解
	(固定床)	—催化改质	(流化床)
原料/g	20	20	20
反应温度/℃	440	440	440
反应时间/min	35	38	3

3.7 结焦及清焦

热裂解油化方法中废塑料裂解生成焦炭的量随裂解温度升高而减少, 焦炭产率占废塑料量的 1%~3%。焦炭的颗粒细小, 附着性强, 不易除去。但不经清洗的废塑料裂解所产生的焦炭附着在废塑料携带的泥沙等污物上, 易于除去。热解—催化改质热解段焦炭生成量及其与温度的关系、焦炭形态与热裂解法的情况相似, 催化剂上的积碳量(当用 20 g 催化剂每小时处理 200 g 废塑料, 总处理量为 1 000 g 时)为催化剂质量的 3%~5%, 催化改质的温度升高, 处理相同重量的废塑料时, 单位催化剂上的积碳量降低。催化裂解法中焦炭主要积聚在催化剂上。催化剂上的积碳量(20 g 催化剂每小时处理 3 500 g 废塑料, 总处理量为 3 500 g 时)为催化剂质量的 8%~10%, 催化裂解温度升高, 处理相同重量的废塑料时, 单位催化剂的积碳量降低。催化剂上积聚的焦炭可以通过烧焦除去, 除去焦炭的催化剂可以重复使用。本实验连续使用 15 次, 催化改质或催化裂解效果无明显下降。

4 结论

废聚丙烯垃圾可以不经任何处理直接作为裂

解原料制取油品；

热裂解法遵循自由基裂解机理，反应速度慢，汽油馏分的辛烷值(色谱法测定)为80，柴油馏分的十六烷值指数为45.35，汽油馏分柴油馏分的稳定性差，该方法发展前景较小；

热裂解—催化改质法，其热裂解段遵循自由基机理，反应速度慢，催化改质段遵循正碳离子机理，反应速度快，所得汽油馏分的辛烷值(色谱法测定)为87.3~90.8，所得柴油馏分的十六烷值指数为42.42~42.72。此法所需设备复杂程度居中，目前较为实用。

流化催化裂解法低温时遵循正碳离子机理，高温时遵循正碳离子机理与自由基机理，反应速度较快，所得汽油馏分的辛烷值(色谱法测定)为86.6~88.6，柴油馏分的十六烷值指数为44.06~45.30；所需设备及操作复杂，但由于反应时间大大缩短，具有广阔的发展前景。

目前以热裂解—催化改质法最为实用，流化催

化热裂解法具有广阔的发展前景，热裂解法处于被淘汰的境地。

致谢：本文得到国家自然科学基金委员会及中国石油化工集团公司的资助，石油大学刘以荣、陈凤珍、李淑云、李峻岭、李丽给予大力支持，谨致谢忱！

参考文献

- [1] 钱汉英. 浅谈塑料行业“九五”科技发展规划和2010年规划设想[J]. 中国塑料 1995, 9(1): 1~4
- [2] 刘云. 中国制造[M]. 西南财经大学出版社, 1998. 140~141
- [3] 冀星, 钱家麟, 王剑秋. 聚乙烯及其废料油化技术中催化剂的研制与性能研究[J]. 环境化学, 1999, 18(5): 437~443
- [4] 林世雄. 石油炼制工程(上册)[M]. 第二版. 北京: 石油工业出版社, 1988. 160~161

Study on the technology of converting polypropylene wastes to diesel and gasoline Fractions

Ji Xing¹, Qian Jialin², Wang Jianqiu²

(1 Department of international cooperation, CAE, Beijing 100038, China, 2 Department of chemical engineering, Petroleum University, Beijing 102200, China)

[Abstract] Pyrolysis, pyrolysis-catalytic upgrading and catalytic pyrolysis have been developed to convert polypropylene waste to diesel and gasoline fractions. The result shows that polypropylene waste can be used as feedstock for cracking to oil without being cleaned. The components in gaseous products, gasoline and diesel fractions were analyzed and the RON for the gasoline obtained by three methods is 80, 87.3~90.8, 84.5~88.6 and the cetane number index for the diesel obtained are 45.35, 42.42~42.72, 40.56~45.30 respectively. Three methods were evaluated in a comprehensive view and the result shows that pyrolysis-catalytic upgrading is the most feasible way to convert plastic waste to oil in a large scale.

[Key words] polypropylene waste; pyrolysis; catalytic upgrading; catalytic pyrolysis

《中国工程科学》(月刊) 是中国工程院院刊
欢迎读者直接向本刊编辑部订阅