

# 废旧塑料催化裂解制备汽油

许翩翩 张藩贤

(厦门大学, 厦门 361005)

**摘要** 介绍了由废旧塑料通过热裂解和催化裂解制备汽油的方法,着重介绍了由废旧塑料制得的重油经催化裂解获取汽油的反应装置、催化剂、反应条件、产物分析和可能的反应途径。

**关键词** 废旧塑料 催化裂解 汽油

## 0 前言

随着社会和经济的不断发展,各种塑料制品日益广泛地应用于工业、农业、国防、医疗卫生等各个领域和人们的日常生活中。然而,随之而来也产生了大量的废旧塑料,造成环境的严重污染。因此,如何处理和利用废旧塑料,已成为人们十分关注的问题。

处理废旧塑料的方法中,有以获得热能为主要目的的燃烧法。此法处理过程很简单,但是,释放出飘浮在空气中的颗粒和其他有害物质而造成对环境的二次污染。采用化学降解法,把废旧塑料转化为化学品和油品回收,是一条变废为宝的有效途径。

塑料的品种较多,主要有聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚酯。它们的生产原料不同,废弃物降解后的产物也不同。为了提高回收产品的利用价值,最好先将收集的废旧塑料分类筛选,然后根据不同的材料和不同的要求,采用不同的回收利用技术加以处理。目前,国内已有文献介绍废旧塑料的收集、分类筛选和回收利用方法<sup>[1-6]</sup>。

常规的化学降解方法,有热裂解法和催化裂解法。前者生成沸点范围宽的烃类,回收利用

价值低;后者由于有催化剂存在,反应温度可降低几十度,产物分布相对易于控制,能得到品位高的汽油<sup>[7]</sup>。国内有文献<sup>[8]</sup>详细介绍了国外废旧塑料的热裂解回收技术,本文着重介绍废旧塑料热裂解-催化裂解技术的催化裂解部分。

## 1 反应系统

废旧塑料催化裂解过程有的在釜式反应器中进行,即把废旧塑料与裂解催化剂按比例混合,密封在釜式反应器中,隔绝空气加热,维持一定时间,直到不残留固体聚合物。反应结束后降温,分离气体、液体产物。此法反应装置简单,操作方便,产物的品位优于单纯用热裂解法所得产物的品位。但由于釜式反应器中的产物无法快速离开反应体系,难免导致深度裂解和结焦,降低产物的利用价值,而且不能连续生产,效率低。此法较适合于乡镇工厂小规模处理废旧塑料。

某些研究提出了废旧塑料热裂解与催化裂解相结合的反应器系统,同一个反应器分为热

1996-08-08收到初稿,1996-09-19收到修改稿

裂解区和催化裂解区两部分。废旧塑料熔化后,于 400~500℃ 的温度下热裂解,所得产物进入填充催化剂的催化裂解区,制得汽油和其它化学品<sup>[9-13]</sup>。有的作者<sup>[14]</sup>则认为,这种热裂解催化裂解反应器的构型在工程和经济方面有严重的制约因素,首先是很难准确地测量反应物从热裂解区到催化裂解区的质量流速;其次是难以控制反应产物的组成并保证其一致的品位,因此,很难提出反应的动力学模型,给催化反应器的设计和扩大带来很大的困难。另一方面,如果为每个废旧塑料回收站建一个热裂解催化裂解反应器系统,显然是很不经济的,而如果将废旧塑料(尤其是体积庞大的低密度塑料)运输到设于中心位置的具有热裂解催化裂解反应器系统的工厂,则运输费用高,同样是不经济的。

更为经济的办法是在废旧塑料收集站设置热裂解工厂,将固体废旧塑料在相对温和的条件下熔化、热裂解,将生成的油在 200℃ 的温度下蒸馏,除去轻馏份和部分残渣,将余下的油(下称重油)再运至设在中心位置的催化裂解工厂作为原料。经这样处理后的重油,均匀,流动性好,催化裂解后可获取高品位的汽油。

据说,这种异地热裂解催化裂解处理废旧塑料的方法,其总费用比采用热裂解催化裂解反应器低 16%<sup>[14]</sup>,且生产流程有更大的灵活性。工厂可根据需要加以改进,以便生产不同类型的产品。

重油固定床催化裂解典型的实验装置见图 1。

1

用微量注射泵将重油注入装有催化剂(常用玻璃珠稀释)的反应器顶部的预热区,然后用惰性载气( $N_2$ )将重油带入催化剂层进行催化裂解(同时重整),反应产物经二次冷凝(冰和二甲甲烷-干冰)分离成气体馏份和液体馏份。

对产物进行分析鉴定,气体馏份( $C_1 \sim C_4$ 和  $H_2$ )和液体馏份( $C_5 \sim C_{10}$ 为汽油, $C_{12}$ 以上为重油)均用气相色谱氢火焰离子检测器分析<sup>[14]</sup>,分析气体馏份时用 3m 长的 Porapak Q 柱,分

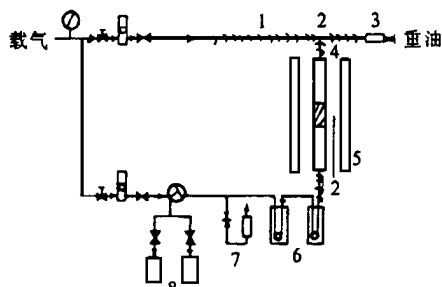


图 1 重油催化裂解实验装置

1. 加热带; 2. 热电偶; 3. 微量注射器; 4. 反应器;  
5. 电炉; 6. 冷凝器; 7. 皂膜流量计; 8. 产物收集器。

析液体馏份时用 2m 长的 OV 10 柱。产物成分的定性,用色谱-质谱联用方法。固体产物,即在催化剂上沉积的焦炭,使其在空气中燃烧,用热重微量天平测定其生成量。对催化剂表面的酸位测定,采用程序升温脱附法(TPD)<sup>[15]</sup>。

来自废旧塑料的重油裂解产物的成分很复杂。Y. Uemichi<sup>[7,16]</sup>报导,聚乙烯塑料在  $SiO_2 - Al_2O_3$  催化剂上裂解后的液体产物,含有 58 种成分;聚丙烯热裂解后的液体产物,含有 90 种成分。

根据设备条件和需要的不同,有的废旧塑料处理回收工厂不一定进行气、液相产品详细的定性、定量分析。在气、液相产品分离后,气体部分可作为燃料使用;液体部分只需进行简单蒸馏,按照沸点范围的差别分成汽油、煤油和粗柴油。

## 2 催化剂

重油催化裂解的催化剂是固体酸催化剂<sup>[7,14-16]</sup>(催化剂表面酸位测定见上节),常用的有各种类型的分子筛沸石和硅铝胶。催化剂的酸性、孔隙结构和晶粒大小直接影响其催化裂解活性。裂解产物的分布和所得汽油的品位(辛烷值 RON)

按照已被普遍接受的催化裂解反应机理, 催化剂表面的强酸位是反应的活性中心。文献 [15] 报导了稀土金属离子交换的 Y 型沸石 (REY) 催化剂上强酸位数量对产物分布的影响 (见图 2)

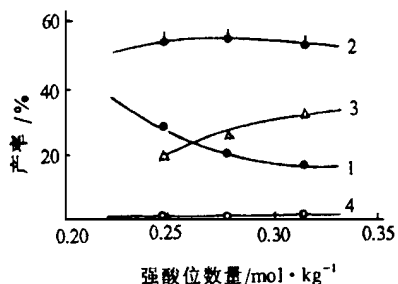


图 2 催化剂上强酸位数量对产物分布的影响

1. 重油; 2. 汽油; 3. 气体; 4. 焦炭

沸石晶粒粒径为  $0.1\ \mu\text{m}$ ; 反应温度为 673K;

时间系数 ( $W/F$ ) 为  $0.75\text{kg 催化剂}/(\text{kg 重油}\cdot\text{h})$

由图 2 可见, 随着催化剂强酸位数量的增多, 重油的转化率、气体和汽油产率均提高。但由于汽油是催化裂解反应的中间产物, 其产率提高到一定值后又随着强酸位数量的继续增多而下降。可见, 控制催化剂表面的强酸位数量是重要的。该作者认为, 要获得大量高品位的汽油, 所用催化剂表面强酸位数量以  $0.28\text{mol}/\text{kg}$  为最佳。

文献 [14] 比较了 HY、REY、HZSM-5 等沸石和硅铝胶 [SA, 含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13% (质量分数)] 催化剂, 发现 REY 沸石含有适量的强酸位 ( $0.375\text{mol}/\text{kg}$ ), 因而可获取最高的汽油产率。

催化剂的孔径大小, 将决定重油分子能否进入晶粒内部去接触活性中心。HZSM-5 沸石的孔洞比重油分子的小, 且缺乏形状选择性, 因而不是好的催化裂解催化剂。HY 和 REY 具有较大的孔洞, 重油分子能通过孔洞, 充分利用内表面。HY 晶粒内具有较大的超笼 (Supercage), 其大小相当于 2~3 个芳环, 活性高但容易结焦失活。虽然 REY 的孔隙结构与

HY 类似, 但因有稀土金属离子存在, 催化性和稳定性均明显优于 HY, 其结焦、失活速率下降, 汽油产率及其 RON 值最高。

一般粒状催化剂晶粒内的扩散系数 ( $10^{-6}\text{m}^2/\text{s}$ )<sup>[17]</sup> 几乎等于晶粒间的扩散系数, 而 X 和 Y 型沸石的内扩散系数很小 ( $10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$ )<sup>[18]</sup>, 因此, 传质的主要阻力来自于沸石晶粒内。文献 [15, 19] 比较了不同晶粒的 REY 沸石催化剂对重油催化裂解的影响, 发现小晶粒比大晶粒催化剂的反应速率常数大, 生成汽油量大, 而两者生成的汽油品位几乎没差别。他们认为, REY 沸石催化剂晶粒的粒径  $< 0.1\ \mu\text{m}$  为最佳, 可消除内扩散阻力。

### 3 反应条件

反应时间和时间系数 (以  $W/F$  表示, 即催化剂的质量  $W$  与重油质量流速  $F$  的比值) 等反应条件, 将影响重油的转化率、汽油的产率和汽油的品位<sup>[15]</sup>。

随着反应温度升高, 由于 C-C 键断裂速度加快, 重油转化率也将提高, 当温度升高到某一范围 (673~723K) 之后, 转化率的变化已不大。开始时汽油产率随着温度的升高而提高, 到达某一最大值 (673K) 后, 汽油产率却随着温度的进一步升高而下降。汽油是重油催化裂解的中间产物, 随着温度的升高, 它可能进一步裂解而生成气体产物和焦炭。从汽油的 RON 值看, 温度低于 673K 时, 所得汽油的 RON 值随着温度的升高而增大。产物分析发现这是由于异构烷烃产率提高的缘故, 当温度高于 673K 时, 异构烷烃的裂解导致 RON 值下降。可见, 最佳裂解温度大约为 673K。

实验表明, 随着  $W/F$  的增大, 重油转化率及气体、焦炭产率提高。在反应温度为 673K,  $W/F$  为  $0.29\sim 0.75\text{kg 催化剂}/(\text{kg 重油}\cdot\text{h})$  的条件下, 汽油产率出现一最大值, 随后又下降, 而汽油的最高 RON 值出现在  $W/F$  为  $0.75\sim 1.00\text{kg 催化剂}/(\text{kg 重油}\cdot\text{h})$  范围。可见,  $W/F$

为 0.75 催化剂 / (kg 重油 · h) 时能获得产率最高、品位最好的汽油

有机氯的残留量对裂解油的质量影响很大, 现在石油化工厂裂解油中有机氯的含量不允许超过  $10 \times 10^{-6}$ , 而混合的废旧塑料中, 由聚氯乙烯带进的有机氯就高达  $50 \sim 200 \times 10^{-6}$ <sup>[20]</sup>, 因此, 裂解时应该考虑加入  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 使从聚氯乙烯裂解释放出来的 HCl 转化为  $\text{CaCl}_2$  而除去

#### 4 反应途径和动力学模型

关于粗柴油 (gasoil) 的裂解, 已提出了多种模型。来自废旧塑料的重油的裂解, 过程很复杂, 因而要准确地描述其全部反应途径及动力学模型, 是不容易的。Songip 等人<sup>[19]</sup>在 Weekman<sup>[21]</sup>提出的粗柴油裂解三归并 (three-lump) 反应途径及 Oliveira 等人<sup>[22]</sup>提出的改进模型的基础上, 对由废旧塑料制得的重油的催化裂解反应 (以 REY 为催化剂), 提出了四归并反应途径 (见图 3 和相应的一组动力学方程式:

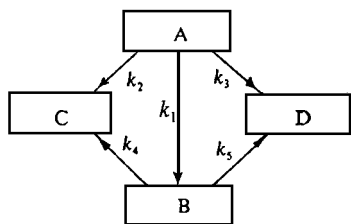


图 3 重油催化裂解反应途径

(A) 重油; (B) 汽油; (C) 气体; (D) 焦炭

$$\frac{df_A}{d(W/F)} = -(K_1 + K_2 + K_3)C_0^2 f_A^2 \quad (1)$$

$$\frac{df_B}{d(W/F)} = K_1 C_0^2 f_A^2 - (K_4 + K_5)C_0 f_B \quad (2)$$

$$\frac{df_C}{d(W/F)} = K_2 C_0^2 f_A^2 + K_4 C_0 f_B \quad (3)$$

$$\frac{df_D}{d(W/F)} = K_3 C_0^2 f_A^2 + K_4 C_0 f_B \quad (4)$$

式中:

$K_i$  — 第  $i$  个反应途径的反应速率常数 ( $i$  为 1, 2, 3, 4, 5)

$C_0$  — 重油在反应器入口处的质量浓度

$f_i$  — 第  $i$  种产物归并的质量分数 ( $i$  为 A, B, C, D)

$W$  — 催化剂的质量, kg

$F$  — 重油的质量流速, kg/h

反应速率常数 ( $K_1 \sim K_5$ ) 是用实验数据的非线性最小二乘方回归法估计的, 把它们代入 (1)~(4) 式, 计算产物分布数值, 所有反应温度下的计算值与实验值都很吻合。可见, Songip 等人提出的反应途径和动力学模型能较好地描述由废旧塑料制得的重油催化裂解制汽油的反应情况

#### 参 考 文 献

- 温华璋. 废旧塑料回收利用的回顾与进展. 塑料, 1991, 20(2): 35~39.
- 郭秀春. 欧美废旧塑料的回收与利用. 化工科技动态, 1990, (8): 2~5.
- 岳名正. 废旧塑料的分离技术. 塑料科技, 1990, (2): 30~34.
- 邹盛欧. 废旧塑料的分离与回收利用. 化工环保, 1994, 14(3): 151~154.
- 宫晓颐, 黄玉慧. 废旧塑料回收利用的进展. 塑料工业, 1989, (2): 7~11.
- 齐昆. 废旧塑料的回收利用及其新进展. 塑料加工与应用, 1989, (4): 41~44.
- Uemichi Y. et al.. Product distribution in degradation of polypropylene over silica-alumina. Bull. Chem. Soc. Jpn, 1983, (56): 2768~2773.
- 唐立光. 国外废塑料的裂解回收方法. 化工环保, 1989, 9(4): 219~225.
- Ayame A. et al.. Gasification of polyethylene over solid catalysts, Part 3. Gasification over calcium X zeolite in a fixed bed tubular flow reactor. J. Jpn. Petrol. Inst., 1979, 22(5): 280~287.
- Ishihara Y. et al.. Catalytic decomposition of polyethylene using a tubular flow reactor sys-

- tem. Fuel, 1990, (69): 978~ 984.
- 11 Vasile C. et al. . Catalytic decomposition of polyolefins. III. Decomposition over the ZSM-5 catalyst. Acta Polym. , 1988, 39(6): 306~ 310.
- 12 Oganwa T. et al. . Recovery of indan derivatives from polystyrene waste. J. Appl. Polym. Sci. , 1982, (27): 857~ 869.
- 13 Fukuda T. et al. . Processing for producing hydrocarbon oils from plastic waste. U. S. patent. 4,851,601, 1989.
- 14 Songip A. R. et al. . Test to screen catalysts for reforming heavy oil from waste plastics. Appl. Catal. B Environ. , 1993, (2): 153~ 164.
- 15 Songip A. R. et al. . Production of high-quality gasoline by catalytic cracking over rare-earth metal exchanged Y-type zeolites of heavy oil from waste plastics. Energy and Fuels, 1994, (8): 136~ 140.
- 16 Uemichi Y. et al. . Gas chromatographic determination of the products of degradation of polyethylene over a silica-alumina catalyst. J. Chromatogr. , 1983, (259): 69~ 77.
- 17 Smith J. M. Chemical Engineering Kinetics (2nd ed). Auckland: McGraw Hill, 1970.
- 18 Ruthven D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. New York J. Wiley & Sons, 1984.
- 19 Songip A. R. et al. . Kinetic studies for catalytic cracking of heavy oil from waste plastics over REY zeolite. Energy and Fuels, 1994, (8): 131~ 135.
- 20 Kaminsky W. et al. . Olefins from wastes. Chemtech, 1992, (2): 108~ 113.
- 21 Weekman V. W. Kinetic and dynamics of catalytic cracking selectivity in fixed-bed reactors. Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. , 1969, 8(3): 385 ~ 391.
- 22 Oliveira L. L. et al. . Catalytic cracking kinetic models. Parameter estimation and model evaluation. Ind. Eng. Chem. Res. , 1989, 28(3): 264 ~ 271.

## Production of Gasoline from Waste Plastics by Catalytic Cracking

*Xu Pianpian and Zhang Fanxian*

(Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Pyrolytic and catalytic cracking methods for production of gasoline from waste plastics are introduced with emphasis on the reaction apparatus, catalysts, reaction conditions, analysis of products and possible reaction pathways in the production of gasoline by catalytic cracking of heavy oil obtained from waste plastics.

**Keywords** waste plastics, catalytic cracking, gasoline.