

废塑料与废机油共催化裂解 制取燃料油的研究

郑典模, 卢钱峰, 刘明, 陈优霞

(南昌大学环境与化学工程学院, 江西 南昌 330031)

摘要:以废塑料和废机油为原料,共催化裂解制备燃料油,克服了废塑料裂解因传热差,裂解炉中温度极不均匀、结焦的难题,提高了燃料油得率。实验中考察了裂解温度、不同油固比、萃取剂对燃料油得率和组成的影响。在混合废塑料为 PE: PP: PS = 3: 1.2: 1,裂解温度为 420℃、油固比为 1.5、ZSM-5/50H 分子筛为催化剂的条件下,燃料油得率可达 89% 以上,汽、柴油比例达 83%。采用络合萃取剂精制裂解产物可显著提高燃料油的安定性。

关键词:废塑料;废机油;催化裂解;燃料油

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)08-0047-03

Study on the catalytic cracking of waste plastics and waste lubricating oil for producing fuel oil

ZHENG Dian-mo, LU Qian-feng, LIU Ming, CHEN You-xia

(School of Environment and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Fuel oil is obtained by catalytic cracking of the waste plastic and waste lubricating oil, which overcomes the problems of poor heat transfer, extremely uneven temperature in pyrolysis furnace and coke and improve the yield of fuel oil. The effect of the temperature of catalytic cracking, the ratio of oil to solid and the extractant on the yield and ingredient of fuel oil, is investigated. When PE: PP: PS = 3: 1.2: 1, the ratio of oil to solid is 1.5, and the catalyst is ZSM-5/50H molecular sieve, the yield of fuel oil can reach more than 89% and the ratio of gasoline and diesel is 83%. In addition, the stability of fuel oil can be significantly improved if the lysate is refined using complex extraction agent.

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

当前世界塑料制品年产量超过 2.5 亿 t, 润滑油产量超过 5 千万 t, 由此产生的废塑料和废机油数量相当惊人, 如不加以处理回收利用, 不仅浪费资源, 也严重污染环境。传统废塑料处理回收利用方法主要为①再生重复利用;②燃烧回收热能;③催化裂解制备燃料油^[1-4]。再生重复利用必然使塑料制品质量下降, 且无法多次进行。燃烧回收热能会带来处理燃烧废气中二噁英等污染物的后续问题。催化裂解制备燃料油是目前废塑料回收利用的一个研究热点, 但也尚有许多技术难点有待克服^[5-7]。如由于废塑料导热性能很差, 导致裂解炉中温度极不均匀, 裂解效果差, 局部结焦严重等。

笔者利用废机油高沸点和良好的导热性能, 将废塑料与废机油共催化裂解制备燃料油, 利用废机油作为裂解炉中的导热介质, 较好地解决裂解炉温度场均匀的问题。

1 实验部分

1.1 主要原料

废机油, 取自汽车修理厂; 废聚乙烯(PE)、废聚丙烯(PP)、废聚苯乙烯(PS), 取自废品收购站; 分

子筛, 化学级, 天津大学催化剂厂; 甲醇, 分析纯, 上海试剂一厂; 乙醇, 分析纯, 上海焱晨化工实业有限公司。

1.2 实验原理

废塑料和废机油经热裂解可使其中的大分子化合物的化学键在热能作用下发生断裂得到小分子质量的化合物, 如汽油、柴油等。废机油同时可用作废塑料裂解的导热剂解决废塑料因导热性能较差而出现的结焦、裂解效率差的问题。

1.3 实验方法

在裂解釜中加入废机油、废塑料和催化剂, 混合废塑料按废聚乙烯(PE): 废聚丙烯(PP): 废聚苯乙烯(PS) = 3: 1.2: 1 的比例。在一定的裂解温度下, 废机油和废塑料进行催化裂解产生混合燃料油、小分子不凝气体和碳残渣。混合燃料油再进行精馏分出汽油、柴油、重油馏分, 柴油馏分经精制处理以提高其稳定性。

实验采用 Agilent-6890N/59731 气相色谱-质谱联用仪对催化裂解产物进行 GC-MS 分析。

实验流程图如图 1。

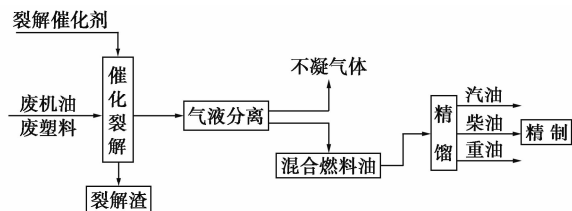
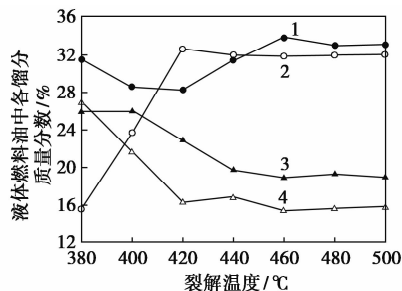


图 1 废塑料与废机油共催化裂解制取燃料油的实验流程图



1—汽油量;2—轻柴油量;3—重柴油量;4—重油量

图 3 裂解温度对燃料油各馏分组成的影响

2 结果与讨论

2.1 裂解温度对产物组成的影响

采用不同温度,在废机油与混合废塑料比(油固比)为 1.5, ZSM-5/50H 分子筛催化剂条件下进行裂解实验,得到不同温度下裂解产物组成变化如图 2、图 3。

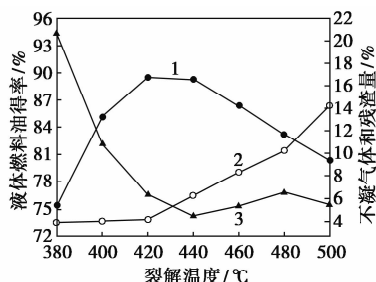
在 380℃ 时,裂解反应没有进行完全,表现为重油得率较多;在 420 ~ 440℃ 时,裂解反应基本进行充分,燃料油得率达到最大,其中汽油和轻柴油馏分

最大;当继续升温时,部分燃料油被进一步裂解成小分子而使不凝气体增加,降低了燃料油的得率。实验数据表明,420 ~ 440℃ 裂解温度最为适宜。

2.2 油固比对产物组成的影响

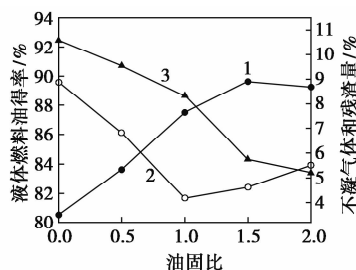
采用不同油固比,在 420℃、ZSM-5/50H 分子筛催化剂条件下进行裂解实验,得到相应条件下的裂解产物组成变化如图 4、图 5。

从图 4 可知燃料油的得率随油固比上升先升后不变,不凝气体(低碳链烷烃)先降后基本不变,而



1—液体燃料油量;2—不凝气体量;3—残渣量

图 2 裂解温度对燃料油及不凝气体和残渣量的影响



1—液体燃料油量;2—不凝气体量;3—残渣量

图 4 油固比对燃料油及不凝气体和残渣量的影响

(上接第 46 页)

[4] 周红军,吴全贵. 垃圾填埋气的回收利用[J]. 环境保护,2001, 8:44-46.

[5] 袁怡祥,谭春青,马人熊,等. 填埋气综合利用的途径[J]. 能源与环境,2009,5:79-80.

[6] 梁军. 三种脱碳工艺的比较[J]. 山西化工,2007,27(3):61-63.

[7] Lin C-C, Lin Y-H, Tan C-S. Evaluation of alkanolamine solutions for carbon dioxide removal in cross-flow rotating packed beds[J]. Journal of Hazardous Materials,2010,175(1/2/3):344-351.

[8] Gaur A, Park J-W, Maken S, et al. Landfill gas (LFG) processing via adsorption and alkanolamine absorption[J]. Fuel Processing Technology,2010,91(6):635-640.

[9] Rivera-Tinoco R, Bouallou C. Comparison of absorption rates and absorption capacity of ammonia solvents with MEA and MDEA aqueous blends for CO₂ capture[J]. Journal of Cleaner Production, 2010,18(9):875-880.

[10] 董长勋. pH 法用于乙醇胺吸收二氧化碳的研究[J]. 哈尔滨商业大学学报:自然科学版,2003,19(6):687-690.

[11] 谭大志,范文杰,张永春,等. DEA 溶液吸收/再生 CO₂ 的研究[J]. 化学工程师,2005,116(5):62-64.

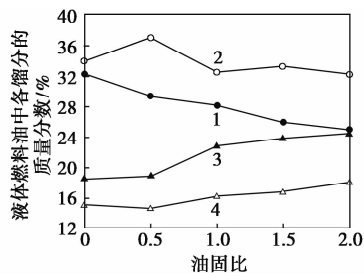
[12] Yeh J T, Resnik K P, Rygle K, et al. Semi-batch absorption and regeneration studies for CO₂ capture by aqueous ammonia[J]. Fuel Processing Technology,2005,86(14/15):1533-1546.

[13] 翟彦青,徐新,蒋力培. 醇胺溶液吸收二氧化碳的实验研究[J]. 化学通报,2009,7:660-664.

[14] 卢敏,武斌,朱家文,等. 醇胺有机溶液吸收和解吸 CO₂ 的研究[J]. 石油与天然气化工,2006,3(2):117-118,124.

[15] 宿辉,崔琳. 二氧化碳的吸收方法及机理研究[J]. 环境科学与管理,2006,31(8):97-99.

[16] Mandal B P, Guha M, Biswas A K, et al. Removal of carbon dioxide by absorption in mixed amines: Modelling of absorption in aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA solutions[J]. Chemical Engineering Science,2001,56(21/22):6217-6224. ■



1—汽油含量;2—轻柴油含量;3—重柴油含量;4—重油含量

图5 油固比对燃料油中各馏分含量的影响

碳残渣明显降低。从图5可知随油固比上升汽油的馏分减少,重柴油、重油的馏分增加,轻柴油的馏分基本不变化。这是由于废机油的加入,裂解釜温度场趋于均匀,有利于C20以上的组分的生成。综合分析,控制油固比为1.5时有利于得到柴油,降低不凝气体和碳残渣的量。

2.3 复合络合萃取剂对柴油安定性的研究

废塑料和废机油催化裂解制取的燃油含有烯烃、芳烃以及含硫、氮、氧化合物,影响燃油的安定性,直观表现为燃油储存变色。实验采用复合溶剂萃取法,研究了不同萃取剂、氯化铁含量对精制效果的影响。

2.3.1 不同萃取剂对精制效果的影响

室温下分别用甲醇、乙醇、*N,N*-二甲基甲酰胺为处理剂,对燃油处理,结果见表1。

表1 不同处理剂对精制效果的影响

萃取溶剂	色度			精制得率/%
	3天	7天	20天	
空白	3.0	3.5	>5.5	—
甲醇	2.0	3.0	>3.5	88.4
乙醇	2.5	3.5	>3.5	82.5
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	2.0	<2.5	<3.0	94.1

随着储存时间的加长,裂解催化的燃油色度在不断地加深。难于符合国家燃料油关于燃料油安定性的标准,而精制的柴油色度安定性可得以改善。这是由于燃油中含的烯烃、芳烃及含硫等化合物是影响其安定性的主要因素,而这些物质又能很好地溶于*N,N*-二甲基甲酰胺等萃取剂中,从而改善了柴油的安定性。由结果可知*N,N*-二甲基甲酰胺的萃取效果最好。

2.3.2 氯化铁含量对精制效果的影响

室温下用*N,N*-二甲基甲酰胺与不同比例的氯化铁配成萃取络合液,对燃油进行萃取,放置20天

后,结果见表2。

表2 氯化铁含量对精制效果的影响

氯化铁质量分数/%	空白实验	0.5	0.8	1.0	1.2	1.5
色度	>5.5	3.0	2.5	2.0	<2.0	<2.0
精制得率/%	—	95.0	94.8	94.1	94.0	93.5

从表2可知,氯化铁含量的增加利于精制,而对精制得率影响不大。这是由于氯化铁与含氮化合物等Lewis碱的萃取选择性高,萃取出含燃油中微量含氮化合物,实验控制氯化铁质量分数在1.0%~1.2%为宜。

3 结语

(1)废塑料与废机油的共催化裂解,可利用废机油作为裂解炉中的导热介质,克服废塑料单独裂解的传热条件差、裂解炉中温度极不均匀、结焦的难题,提高燃料油的得率。

(2)混合废塑料为PE:PP:PS=3:1.2:1、裂解温度为420℃、油固比为1.5、ZSM-5/50H分子筛为催化剂的工艺条件下,燃料油得率可达到89%以上,汽、柴油比例达83%。

(3)采用氯化铁质量分数为萃取络合液的1.0%~1.2%所配成的高效萃取络合剂,对所得裂解燃油进行非加氢精制,可显著提高其安定性。

参考文献

- [1] 王雷,罗国华,李强.废塑料裂解技术进展[J].化工进展,2002,22(2):130-134.
- [2] Demirbas A. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons[J]. Anal Appl Pyrolysis, 2004, 72(1): 97-102.
- [3] Vivero L, Barriocanal C, Alvarez R, et al. Effects of plastic wastes on coal pyrolysis behavior and the structure of semicokes[J]. Anal Appl Pyrolysis, 2005, 74(1/2): 327-336.
- [4] Heikkinen J M, Hordijk J C, Jone W D, et al. Thermal gravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation[J]. Anal Appl Pyrolysis, 2004, 71(2): 883-900.
- [5] Brebu M, Bhaskar T, Murai K, et al. Thermal degradation of PE and PS mixed with ABS-Br and debromination of pyrolysis oil by Fe- and Ca-based catalysts[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 84(3): 459-467.
- [6] 冀星,钱家冀,王剑秋,等.我国废塑料油化技术的应用现状与前景[J].化工环保,2000,20(1):18-22.
- [7] 刘贤响,尹笃林.废塑料裂解制燃料的研究进展[J].化工进展,2008,27(3):348-351. ■