

废弃聚丙烯热裂解催化改质制备燃料油的研究

石葆莹¹, 王玉峰¹, 揣成智²

(1. 广东省东莞市质量监督检测中心, 东莞 523080; 2. 天津科技大学, 天津 300222)

摘要: 以废弃聚丙烯为研究对象, 系统地探讨了催化改质温度、催化剂种类及催化剂用量等因素对废弃塑料热裂解催化改质制备汽油和柴油的影响。使用以高岭土、ZSM-5 分子筛和磷酸(质量比为 10:3:2)均匀混合后, 经 500 °C 焙烧制得的 PZSM-5 为催化剂, 当催化剂用量为(质量分数)8%, 催化改质温度为 300 °C 时, 燃料油得率可达 82.94%。对燃料油进行蒸馏后, 所得汽油和柴油的主要物理性能均可达到国家标准的相应要求。

关键词: 热裂解催化改质; 汽油; 柴油; 催化剂

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)03-0088-04

Preparation of Fuel Oil from Polypropylene Waste by Catalytic Pyrolysis

SHI Bao-ying¹, WANG Yu-feng¹, CHUAI Cheng-zhi²

(1. Guangdong Dongguan Quality Supervision Testing Center, National Paper Products Quality Supervision Inspection Center, Dongguan 523080, China; 2. Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: The effects of various reaction factors of fuel oil from polypropylene waste by catalytic transformation of pyrolysis were studied, such as temperature, catalyst and so on. On the laboratory condition, using self-making PZSM-5 zeolite as catalyst, when the dosage of catalyst is 8%, and the temperature is 300 °C, the yield of oil is 82.94%. The gasoline and the diesel oil received by distillation of the oil can meet the requirements of correlative national standards.

Key words: catalytic pyrolysis; gasoline; diesel oil; catalyst

随着现代科学技术的发展, 塑料广泛应用于国民经济的诸多领域, 推动着工农业的持续发展与当代高新技术的兴起。据有关报道^[1], 全世界塑料产品在 2000 年已超过 1 亿多吨, 到 2010 年我国塑料的需求量将超过 4000 万吨^[2]。塑料包装材料本身的优越性给人民生活带来极大便利的同时, 也在后处理阶段给环境带来了意想不到的负面影响, 被人们称为“白色垃圾”, 影响着人类和动物的健康。废弃包装材料的回收利用一直是环保与再生资源领域关注的重要课题, 也是一种追求更大经济效益、更少资源消耗、更低环境污染的先进经济模式^[3-5]。

废弃包装材料的回收利用有多种途径, 废塑料油化技术^[6]是其中的重要方法之一, 即在高温或有催化剂的作用下将废塑料转化为燃料。它可分为热裂解

法、催化热裂解法和热裂解催化改质法。目前国内外研究较多的是热裂解催化改质法^[7], 即废塑料制品中的高分子链在热能作用下发生断裂, 得到低相对分子质量的化合物。在适当的温度和催化剂作用下, 裂解产生的低分子化合物的链长和结构可被限制在一定的范围内, 利用这一性质可以生产出高质量的汽油和柴油^[8]。此项技术的主要优点是裂解产品的使用价值高, 废旧塑料的反复处理次数理论上不受限制, 符合当今可持续发展的循环经济的要求。

1 实验

1.1 原料

主要材料: ZSM-5 型分子筛、高岭土、磷酸、废编

收稿日期: 2010-08-08

基金项目: 天津科技大学自然科学基金资助项目(20040107)

作者简介: 石葆莹(1980-), 女, 天津人, 硕士, 广东省东莞市质量监督检测中心工程师, 主要从事包装材料的检测及相关研究。

织袋(聚丙烯编织袋)以及高纯氮气。

1.2 仪器与设备

实验设备主要包括:马弗炉、烧瓶、加热套、温控仪、冷凝器、催化反应器、催化器加热套管、接收管、液体接收器和分馏器等。

1.3 方法与流程

1.3.1 催化剂的制备

将一定比例的 ZSM-5 型分子筛和高岭土在磷酸作用下均匀混合,再经焙烧制备 PZSM-5 型催化剂,制备流程见图 1。

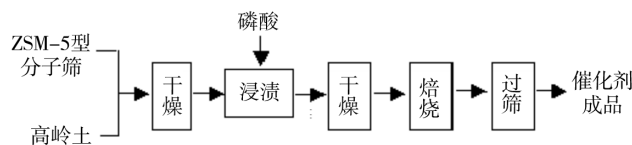


图 1 催化剂制备流程

Fig. 1 The procedure of catalyst preparation

1.3.2 热裂解催化改质方法与流程

称取聚丙烯废料置于烧瓶内,将一定量的催化剂置于催化反应器内,然后将热解釜与催化器、冷凝器连接起来。通入氮气吹扫约 20 min。将温度计插入蒸馏头内,检查整个装置的气密性。将烧瓶中的固体物料加热熔融,同时对催化器进行加热。在不同温度段内加热物料,当达到该温度段最高温度时恒温,热裂解改质产物经冷凝后的液体进入接收器内,不能在常压下冷凝的气体则排出,试验流程见图 2。反应结

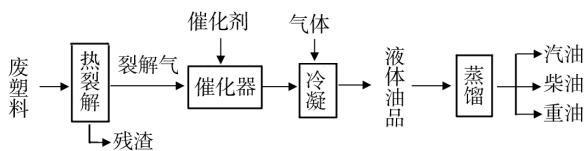


图 2 试验流程

Fig. 2 The procedure of experiment

束后称量油品质量,测定釜底残渣量及气体得率,对油品进行蒸馏后对其质量进行测试。

2 结果与讨论

2.1 热裂解催化改质反应的影响因素

2.1.1 催化改质温度对反应的影响

催化改质温度是影响反应的关键因素,见图 3。可以看出,随着催化改质温度的升高,液体产率先逐步增加,裂解气改质温度为 300 °C 时液体得率最高,

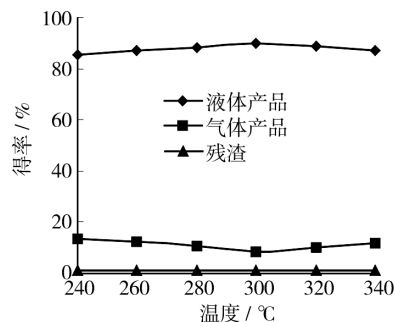


图 3 改质温度对废弃聚丙烯裂解产物得率的影响

Fig. 3 The effect of temperature on pyrolysis yield of PP waste

之后开始减少。液体得率较高时,气体得率相对较低,这说明裂解气经过催化剂时长链分子断裂成短链分子,长度主要集中在 $C_5 \sim C_{20}$,而 $C_1 \sim C_4$ 气体组分含量较低。由图还可以看出,裂解残渣率变化不大,这主要是因为催化剂只与裂解气直接作用,而不与塑料作用,因此催化剂对残渣率影响不大。

2.1.2 不同条件下制备的催化剂对反应的影响

不同条件下制备的催化剂对废弃聚丙烯裂解产物得率的影响见图 4。

1) 不同分子筛含量的催化剂对反应的影响。

ZSM-5 分子筛自身具备良好择形性^[9-10],由催化剂的合成过程可知,ZSM-5 分子筛是催化剂 PZSM-5 中的主要成分。催化剂中的分子筛含量不同,对聚丙烯催化改质的效果也不同,见图 4a。

从图中可以看出,随着催化剂中分子筛含量的增加,燃料油得率呈先增加后减少的趋势。这主要是因为催化剂中分子筛含量大使催化剂中孔道数目增多,易于 $C_{20} \sim C_{30}$ 的重油长链组分断裂为 $C_5 \sim C_{12}$ 的汽油组分和 $C_{12} \sim C_{20}$ 的柴油组分,此时体系中的燃料油组分增多。当催化剂中孔道数目过多时,体系活性变高,汽油和柴油的组分易发生二次裂解,生成 $C_1 \sim C_4$ 的气体组分,即随着催化剂中分子筛含量的增加气体组分也不断增加,分子筛占高岭土质量的 30% 时,燃料油得率最高。

2) 不同磷酸含量的催化剂对反应的影响。

与催化剂中的分子筛含量相比,磷酸含量也是影响催化剂催化效果的重要因素。由图 4b 可以看出,当磷酸含量为高岭土质量的 20% 时,裂解燃料油得率最大,为 79.63%,主要是因为磷酸的加入使 ZSM-5 分子筛中孔道上的活性点增多,易于长链分子断裂为短链分子。当磷酸质量分数低于 20% 时,燃料油

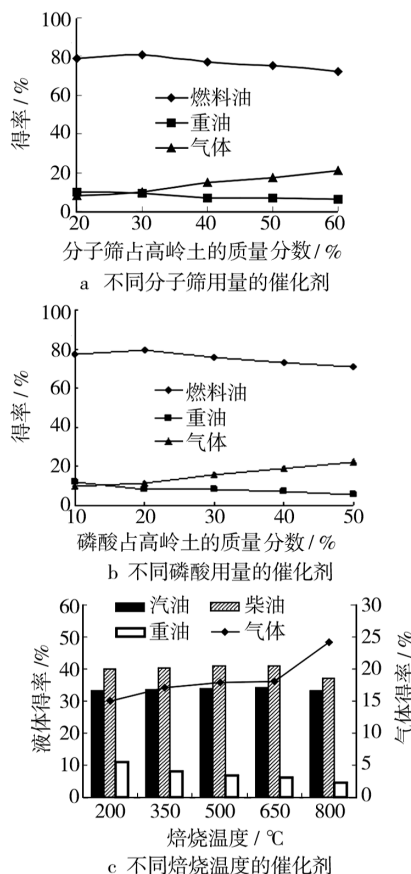


图4 不同条件下制备的催化剂对废弃聚丙烯裂解产物得率的影响

Fig. 4 The effect of catalysts with different calcining temperature on pyrolysis yield of PP waste

得率下降,这说明催化剂孔道中的活性点较少,不利于重油长链分子的断裂;当磷酸含量高于20%时,燃料油得率较高,说明催化剂孔道中的活性点增多,使重油组分断裂增多的同时,也造成了汽油和柴油组分的裂解,从而使气体得率增加。

3) 不同焙烧温度的催化剂对反应的影响。

催化剂的焙烧温度决定着催化剂的表面结构,直接影响着塑料的裂解效果,见图4c。经过不同焙烧温度得到的催化剂对聚丙烯裂解气改质得到的汽油和柴油的得率影响不大,而对气体得率影响较大。这说明催化剂的焙烧温度越高,催化剂的活性越大,裂解气经催化剂改质后生成的气体组分也相应增加,因此气体得率增大。

2.1.3 催化剂用量对反应的影响

与催化热裂解相比,催化剂用量的多少不影响热裂解温度,但直接关系到裂解燃料油的情况,见图5。

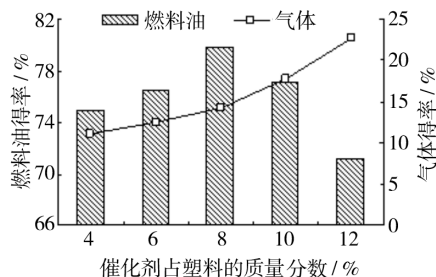


图5 催化剂用量对废弃聚丙烯裂解产物得率的影响
 Fig. 5 The effect of dosage of catalysts on pyrolysis yield of PP waste

从图中可以看出,催化剂为聚丙烯质量的8%时,裂解得到的燃料油得率最大,达79.83%。当催化剂用量过小时,聚丙烯热裂解气与催化剂不能充分接触,裂解反应不完全,造成燃料油和气体得率均较低。当催化剂用量过大时,燃料油得率随催化剂加入量的增加明显降低,气体得率明显提高。这主要是因为随着体系中催化剂的增多,参加改质反应的孔数目和活性点也相应增多,使裂解气破链易于断裂,裂解产物进一步裂解,反应产物中短链组分增加,气体得率提高。

2.2 热裂解催化改质汽油和柴油主要物性的测定

为了考察热裂解催化改质油品中燃料油-汽油和柴油的质量,将占原料质量8%的催化剂(ZSM-5分子筛和磷酸用量分别为高岭土质量的30%和20%,经500°C焙烧制得)应用于废弃聚丙烯,在催化改质温度为300°C时,液体得率最高为82.94%。所得馏分进行蒸馏后,分别按照90#汽油标准GB 17930-1999和0#柴油标准GB 252-2000进行检测,主要物性的测定结果见表1和2。

表1 汽油馏分主要物性检测结果

Tab. 1 Test results of the properties of gasoline fraction

项目	质量指标	检测结果	试验方法
抗爆性(RON)	不小于	90	93.0 GB/T 5487
馏程:			
10%蒸发温度/°C	不高于	70	62
50%蒸发温度/°C	不高于	120	107
90%蒸发温度/°C	不高于	190	176 GB/T 6536
终馏点/°C	不高于	205	191
残留量/%	不大于	2	1.08
硫质量分数/%	不大于	0.10	0.020 GB/T 380
水溶性酸或碱	无	无	GB/T 259
机械杂质及水分	无	无	目测

表 2 柴油馏分主要物性检测结果

Tab.2 Test results of the properties of diesel oil fraction

项目	质量指标	检测结果	试验方法
硫质量分数/%	不大于	0.2	GB/T 380
酸度 (mg KOH·(100mL) ⁻¹)	不小于	7	GB/T 258
水体积分数/%	不大于	痕迹	GB/T 260
机械杂质	无	无	GB/T 511
运动黏度(20℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	3.0~8.0	7.1	GB/T 265
凝点/℃	不高于	0	GB/T 510
闪点(闭口)/℃	不低于	55	GB/T 261
十六烷值	不小于	45	GB/T 386
馏程:			
50%蒸发温度/℃	不高于	300	265
90%蒸发温度/℃	不高于	355	330
95%蒸发温度/℃	不高于	365	347
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	实测	780.2	GB/T 1884

3 结论

1) 废弃聚丙烯催化改质反应中,催化改质温度、催化剂种类及用量是影响反应的重要因素。本实验得到的最佳催化剂是将高岭土、ZSM-5 分子筛和磷酸以 10:3:2(质量比)的比例均匀混合,经 500℃焙烧制得的 PZSM-5 催化剂。当此催化剂用量为 8%,催化改质温度为 300℃时,燃料油得率最高,为 82.94%。对燃料油进行蒸馏所得汽油和柴油的主要物性进行了测定,均达到国标要求。

2) 塑料是重要的石油制品之一,因此废塑料裂解重新将其回归为石油产品,是废塑料回收的重要手段之一。本工艺投资小、操作简便、收效快,可以实现

(上接第 62 页)

4 结论

通过对模切机印刷滚筒进行模态分析和多目标优化设计,改善了滚筒的动态性能。这为印刷滚筒的设计或结构改造提供了一种新的可行的方法,并可缩短开发周期及节约成本。

参考文献:

[1] 陈文革,蒋文燕,黄学林.我国凹版印刷机的现状及发展方向[J].包装工程,2008,29(4):169-171.

废旧塑料的再利用,真正做到变废为宝,既满足了循环经济的要求,又创造了良好的经济效益和社会环境效益。

参考文献:

[1] 包永忠,朱慧芳.废塑料的回收利用[J].化工环保,2000,20(3):11-15.
 [2] 丁言行.我国塑料工业现状和发展[J].当代石油化,2002,10(1):15-18.
 [3] 杨俊辉.废弃 PET 的化学降解与回收研究[J].包装工程,2008,29(4):27-29.
 [4] 梁世强,傅和青.生物降解包装塑料研究进展[J].包装工程,2006,27(2):16-17.
 [5] 胡爱武,傅志红.塑料包装废弃物的回收处理途径[J].包装工程,2002,23(3):94-95.
 [6] AUDET C, LANGLET B. Plastic Waste Management: Disposal, Recycling, and Reuse [M]. Marcel Dekker, 1993.
 [7] KAJDAS C. Major Pathways for Used Oil Disposal and Recycling[J]. Tribo Test, 2000, 7(1):61-74.
 [8] 苟进胜,郭婷婷,常建民.包装废塑料热解特性实验研究[J].包装工程,2008,29(12):62-63.
 [9] SCOTT D S, MAJERSKI P, PISKORZ J. Production of Liquid Fuels from Waste Plastics[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 1999, 77(5):1021-1027.
 [10] ZAGGOUT F R. Catalytic Degradation of High Density Polyethylene Using Zeolites[J]. Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 2001, 36(2):163-175.

[2] CHANG Zong-yu, YANG Yu-hu, ZHANG Ce, et al. Analysis and Measurement of Dynamic Properties of Die Cutting Machine[C]//International Symposium on Test and Measurement (ISTM/2005);20050316-18;Dalian, 2005.
 [3] 李兵,何正嘉,陈雪峰. ANSYS WORKBENCH 设计、仿真与优化[M].北京:清华大学出版社,2008.
 [4] 黄颖为,薛凤梅.印刷机滚筒动态性能的研究[J].包装工程,2007,28(8):34-39.
 [5] 黄平.最优化理论与方法[M].北京:清华大学出版社,2009.