

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96112469.5

[45] 授权公告日 2001年2月21日

[11] 授权公告号 CN 1062282C

[22] 申请日 1996.10.23 [24] 颁证日 2000.12.29

[21] 申请号 96112469.5

[30] 优先权

[32] 1995.10.23 [33] JP [31] 274189/1995

[73] 专利权人 三菱重工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 松原亘 牧原洋 长谷川繁夫

[56] 参考文献

EP512482A1 1992.11.11 C10G1/00

GB1507138A 1978.4.12 B29C29/00

US5269947A 1993.12.14 B01D35/18

审查员 李茂家

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

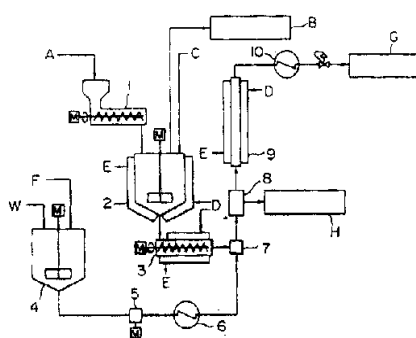
代理人 全 菁

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 含氯的塑料废弃物的油化方法

[57] 摘要

含氯的塑料废弃物的油化方法,其目的是,高效率地捕捉由含氯塑料类分解而产生的氯化氢。抑制装置腐蚀的同时,获得可有效利用不含氯分的油状生成物。其特征在于,以超临界域的水作为反应介质分解含氯塑料废弃物并油化的方法中,将相对于含氯塑料废弃物分解而产生的氯化氢反应当量的 0.8~2.0 倍硝酸银添加到作为反应介质的水中进行分解、油化,以氯化银的形式除去产生的氯化氢。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.含氯的塑料废弃物的油化方法,其特征在于,在将超临界域的水作为反应介质分解含氯塑料废弃物的油化方法中,在反应介质的水中添加相对于含氯塑料分解而产生的氯化氢的反应当量的0.8 - 2.0 倍的硝酸银,进行分解、油化,以氯化银的形式除去产生的氯化氢。

2.含氯的塑料废弃物的油化方法,其特征在于,在将超临界域的水作为反应介质分解含氯塑料废弃物的油化方法中,将添加了相对于含氯塑料废弃物的分解而产生的氯化氢的反应当量的0.8 - 2.0 倍的硝酸银的水,作为反应介质,于200 - 600℃ / 1.55 - 40 MP a 的条件下,产生含氯塑料废弃物中的含氯成分,使产生的氯化氢与硝酸银反应以氯化银的形式除去后,再于374 - 600℃ / 22.1 - 40 MP a 的条件下分解、油化。

说 明 书

含氯的塑料废弃物的油化方法

本发明涉及例如从氯乙烯树脂等含氯的塑料废弃物中回收可以有效利用的油状物的油化方法。

以前,各种塑料废弃物,它们几乎不作为资源有效利用,而被填埋处置或焚烧处理。将这些塑料废弃物进行填埋处置时,由于体积大使得填埋地容量也增大,难以确保填埋用地,而且还有填埋后的地基不稳定的问题。此外,焚烧处理时,由于这些废弃物是高热量的固体,因此对焚烧炉损害大,还存在焚烧时产生有害气体和臭气的问题。

基于这种背景,近年来尝试了使废塑料无公害再生,重复利用,作为资源有效利用的方法。其中之一,是将超临界域的水(超临界水)作为反应介质使废塑料类分解、油化的方法。

然而,包括含氯塑料在内的塑料废弃物一旦用上述方法分解,就会生成氯化氢而引起装置腐蚀的问题,因此在先有技术中是通过预先处理选择性除去含有氯的塑料,仅对不包括含氯塑料的塑料废弃物进行油化。

如上所述,使用超临界域的水分解塑料废弃物,进行油化时,塑料废弃物中如果包括氯乙烯树脂等含有氯的塑料,由于分解而生成氯化氢,会引起装置腐蚀的问题。

本发明的目的在于提供一种含氯的塑料废弃物的油化方法,它可以解决上述先有技术中存在的问题点,有效地捕捉由含氯塑料类的分解而产生的氯化氢从而抑制装置腐蚀的同时,获得不含氯分的油状生成物。

本发明,在作为反应介质的水中,预先溶解相对于含氯塑料分解而产生的氯化氢的反应当量,或在其以上作为腐蚀抑制剂的硝酸银,通过以氯化银的形式捕捉生成的氯化氢,而抑制反应器、热交换器等后段装置的腐蚀。

也就是,(1)本发明是一种含氯的塑料废弃物的油化方法,其特征在于,在将超临界域的水作为反应介质分解含氯塑料废弃物的油化方法中,在反应介质的水中添加相对于含氯塑料分解而产生的氯化氢的反应当量的0.8~2.0倍的硝酸银,进行分解、油化,以氯化银的形式除去产生的氯化氢;

(2)本发明是一种含氯的塑料废弃物的油化方法,其特征在于,在将超临界域的水作为反应介质分解含氯塑料废弃物的油化方法中,将添加了相对于含氯塑料废弃物的分解而产生的氯化氢的反应当量的0.8~2.0倍的硝酸银的水,作为反应介质,于200~600℃/1.55~40MPa的条件下,产生含氯塑料废弃物中的氯分,使产生的氯化氢与硝酸银反应以氯化银的形式除去后,再于374~600℃/22.1~40MPa的条件下分解、油化。

将超临界域的水,即超临界水作为反应介质的塑料废弃物的分解反应,通常在374℃以上,优选在450~550℃的温度下进行,但如果分解含氯的塑料废弃物,就会产生氯化氢。在氯化氢的高浓度水溶液金属材料腐蚀严重,超临界水反应条件下使用的材质选定极为困难。因此,含氯塑料废弃物的分解时,必须采用像从前那样通过前处理选择除去氯系塑料类的方法,或者直接捕集生成的氯化氢的方法。

通过前处理选择而除去氯系塑料类的方法,由于要增加装置数,不仅会提高成本,而且除去的氯类塑料废弃物的处理也成问题。因此,本发明中,采用直接捕集生成的氯化氢的方法,选定硝酸银作为捕集剂。与硝酸银反应生成的氯化银在水中的溶解度极小,因此可以抑制装置的腐蚀。

在本发明中,所谓含氯的塑料废弃物,除仅由氯乙烯等含氯的塑料组成的废弃物外,还指与其它塑料的混合物组成的废弃物等,作为成分含有含氯塑料的塑料废弃物,除塑料成分外还可以包括其它的杂质。

本发明的方法不限于含氯塑料废弃物的油化方法,例如也可适用于废农药、PCB等含氯有机系废弃物处理时产生的氯化氢的去

除。

图 1 是表示本发明的一个实施方案的装置构成概要说明图。

图 2 是表示本发明另一个实施方案的装置构成概要说明图。

以下,参照附图说明本发明方法。

图 1 是表示本发明的一个实施方案的装置构成概要说明图。在图 1 的装置中,含氯塑料废弃物 A 经过送料机 1,供给具有搅拌装置的竖型或横型的熔融槽 2,在熔融槽 2 内加热到 200~400℃,优选 250~300℃ 温度而熔融的含氯塑料废弃物,在备有运送机构的单轴或 2 轴以上螺旋的压入装置 3 中加压,连续压入混合槽(或混合管)7 中。熔融时含氯塑料的一部分分解产生氯化氢,含有该氯化氢的热分解气体,从熔融槽 2 的上部排出,送往排气处理工序 B。在熔融槽 2 中,还可以再装入油化回收的生成油的一部分,以降低熔融粘度。

D 是加热气体,供入熔融槽 2 及压入装置 3 的套箱中。E 是其排气。这在后述的反应器 9 中也相同。

另一方面,在水调整槽 4 中,将相对于由含氯塑料废弃物分解而生成的氯化氢的理论生成量为 0.8~2.0 倍,优选 1.0~1.1 倍的硝酸银 F 溶解于水 W 中。该水由泵 5 泵送,在预热器 6 中加热到 200~600℃,优选 250~400℃,连续压入混合槽(或混合管)7,与熔融状态的含氯塑料废弃物混合。

水 W 的添加量,含氯塑料废弃物/水的比率按重量优选为 0.05~0.3 的范围内。

熔融状态的含氯塑料废弃物和溶解有硝酸银的水的混合物在反应器 9 中加热到 374~600℃,优选 450~550℃,在压力为 22.1~40MPa、(mega pascal)的超临界状态下在短时间内分解成低分子烃。低分子烃,通过选定反应器 9 内的反应温度、反应压力、塑料废弃物/水混合比以及反应时间,可以分解成从重质油至轻质油的任意状态。

在压入装置 3、混合槽(或混合管)7 及反应器 9 中由含氯塑料分解而生成的氯化氢,与溶解在水中的硝酸银反应而析出氯化银。该反应式用式(1)表示。从反应器 9 出来的低分子烃和处于超临界域的水的混合物在冷却器 10 中冷却后,在固液分离装置 8 中将析出的

氯化银分离出来,送往以后的分离·回收工序G。固液分离装置8中分离出的氯化银送往硝酸银再生工序H,回收硝酸银,循环使用。



图2中示出本发明的另一实施方案的装置构成。图2中与图1中相同的部件标记相同符号,并省略说明。

在该实施方案中,直至混合槽(或混合管)7的工序中,在200~600℃/1.55~40MPa的条件下,产生大致为全量的氯化氢,将析出的氯化银在设置于反应器9前流的固液分离装置8中分离后,将该混合物装入反应器9中,于374~600℃,优选450~550℃,压力22.1~40MPa的超临界状态下完成分解反应。由于采用了这种方案,生成的氯化银不会导致反应器9中的堵塞。

以下根据实施例更具体地说明本发明

实施例

使用图2中所示构成的装置,进行聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、氯乙烯树脂(PVC)及它们的混合物的油化试验。

试验方法是,将各试料放在保持270℃的熔融槽2内熔融,与加热到350℃的水(对试验号4、5来说是指其中溶解有相对于氯化氢理论产生量为1.05当量的硝酸银的水)在混合槽7内混合后,对试验号1~3来说是直接,对试验号4、5来说是将析出的氯化银通过固液分离装置8除去后,装入反应器9后进行油化反应。反应条件及结果示于表1中。

从表1可清楚地看出,按照本发明的油化方法,对于含氯的塑料类,可以获得99%以上的高氯化氢去除率和高油转化率。

本发明并不限于这些实施例,在不脱离本发明特征的范围内可以进行各种改变。

表 1

		试 验 号					
		1	2	3	4	5	
条 件	反应温度 (°C)	500	500	500	500	500	
	反应压力 (MPa)	30	30	30	30	30	
	塑料/水 重量比 (-)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
	反应时间 (分)	2	2	0.5	2	2	
	试 料 组 成 wt %	P E	100	0	0	0	32
		P P	0	100	0	0	21
		P S	0	0	100	0	24
		P V C	0	0	0	100	23
生 成 物	转 换 率	气 体	7	10	6	21	14
		油	93	90	94	34	75
	wt %	残 渣	0	0	0	3	1
		H C I	-	-	-	42	10
		H C I 除去率 (wt%)	-	-	-	99.4	99.9
生成油的含氯率 (wt%)		-	-	-	0.7	≤0.1	

采用本发明的塑料废弃物的油化方法,可有效地从含氯塑料废弃物中除去氯化氢,不会使装置腐蚀地进行分解·油化。而且,获得的油状生成物,几乎不含氯分,可作为资源有效地用于燃料油等。

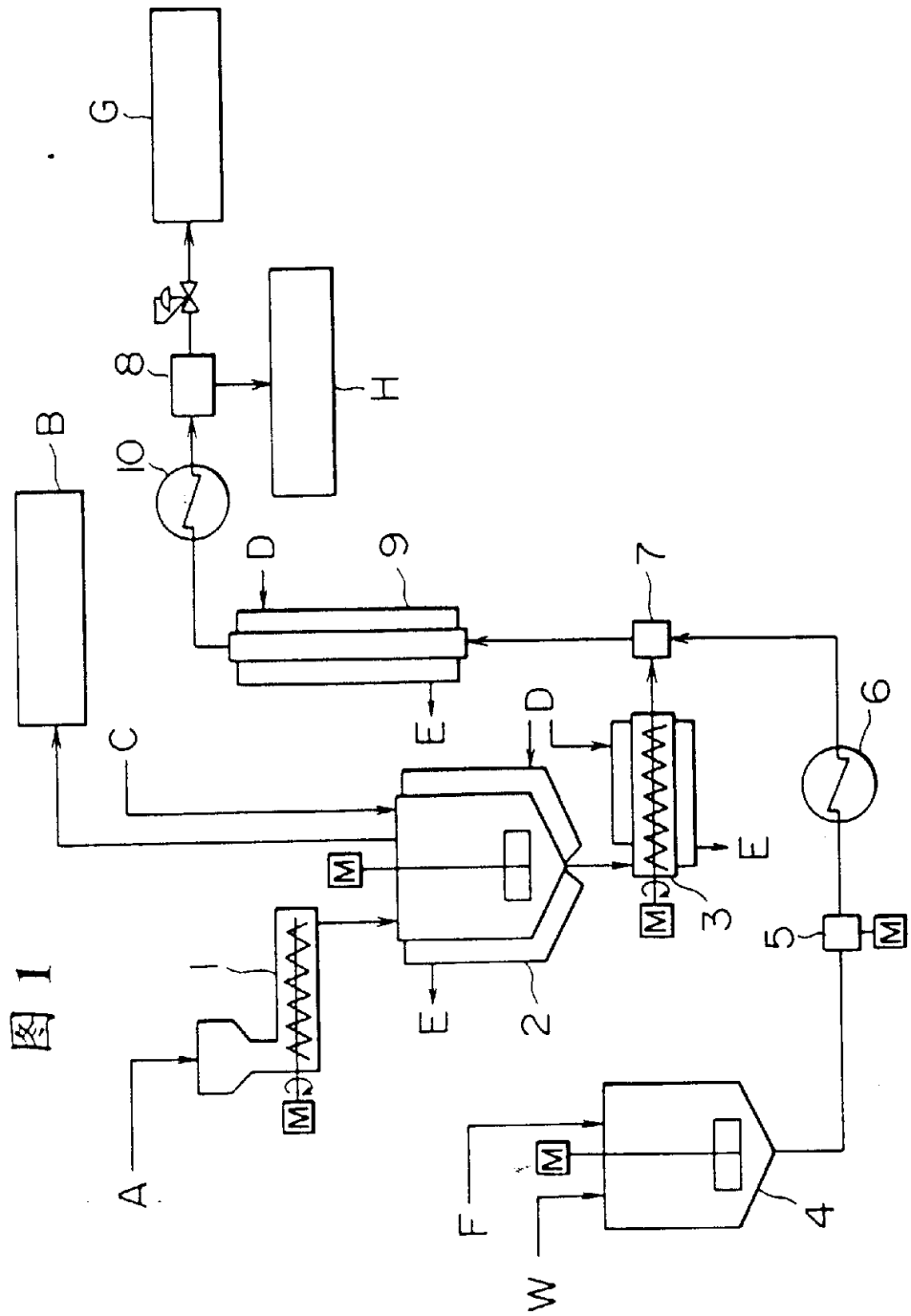


图 1

图 2

