



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118234832 A

(43) 申请公布日 2024.06.21

(21) 申请号 202280075420.9

(22) 申请日 2022.12.28

(30) 优先权数据

10-2021-0190857 2021.12.29 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2022/021545 2022.12.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/128624 EN 2023.07.06

(71) 申请人 SK新技术株式会社

地址 韩国首尔

申请人 爱思开致新株式会社

(72) 发明人 曹常焕 姜秀吉 李镐元 郑在钦

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

专利代理师 蒋洪之 刘翠娥

(51) Int.Cl.

C10G 1/10 (2006.01)

C10G 1/00 (2006.01)

B29B 17/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

用于生产具有减少的氯的废塑料热解油的方法

(57) 摘要

本发明提供一种用于生产具有减少的氯的废塑料热解油的方法,所述方法包括:第一步,制备基于100重量份的废塑料含有1重量份至25重量份水分的进料;以及第二步,在400°C至600°C下对所述进料进行热解。

1. 一种用于生产具有减少的氯的废塑料热解油的方法,其包括:
第一步,制备基于100重量份的废塑料含有1重量份至25重量份水分的进料;以及
第二步,在400°C至600°C下对所述进料进行热解。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述水分包括所述废塑料中所包含的水分。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第二步在非氧化性气氛中进行。
4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述非氧化性气氛是通过用汽化了的水蒸气加压和吹扫反应器而形成的水蒸气气氛。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第二步在常压条件下进行。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第二步在间歇式反应器中进行。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中通过所述第一步和第二步生产的废塑料热解油中的总氯含量为300ppm以下。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中相比于所述进料,通过所述第一步和第二步生产的热解油中的总氯含量被去除了80%以上。

用于生产具有减少的氯的废塑料热解油的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于生产具有减少的氯的废塑料热解油的方法。

背景技术

[0002] 由于通过热解废塑料获得的热解油与通过常规方法由原油制造的油相比,如氯、氮和金属等杂质含量高,因此它可能无法如汽油和柴油等高附加值燃料那样直接使用,而需要经过精炼工艺(refinery process)。

[0003] 尽管在常规的精炼工艺中,氯通过在加氢催化剂存在下加氢转化为HCl并被去除,但废塑料热解油中氯含量较高,导致加氢过程中HCl过量,从而导致如设备腐蚀、反应异常、产品性能劣化等问题。为了通过利用现有的精炼工艺来去除氯油,需要使用减Cl预处理技术(Cl reduction pretreatment technology)将废塑料热解油中的氯含量降低到可以引入精炼工艺的水平。

[0004] 此外,由于常规废塑料中所包含的水分会导致如精炼工艺中去除杂质的效率降低和所生产的热解油的纯度降低等问题,因此在进料选择工艺中含水的废塑料被处理掉(disposed of),或者在通过如干燥工艺或脱水工艺等预处理工艺来去除水后将其引入至加热炉以进行热解工艺。然而,在提供如加热器或鼓风机(blowing fan)等干燥设施或预处理设施的工艺中需要额外的成本,并且必须伴随使用如氮气等惰性气体的吹扫工艺,导致工艺效率较差。

[0005] 因此,需要一种能够经济地生产具有减少的氯的废塑料热解油的技术,同时使用含有水分的或潮湿的废塑料进料而无需进行如干燥等预处理工艺。

[0006] 相关的技术文献

[0007] [专利文献]

[0008] (专利文献1)韩国专利第10-1026199号

发明内容

技术问题

[0009] 本发明的一个目的是提供一种用于生产废塑料热解油的方法,其中通过使用含有特定范围内的水分的废塑料进料而无需进行如干燥等预处理工艺,可以以高产率获得热解油并使热解油中的氯含量最小化。

[0010] 本发明的另一个目的是提供一种用于生产废塑料热解油的方法,该方法能够在热解工艺中通过省略用于废塑料的预处理/干燥工艺以及通过不进行用于创造惰性气氛的吹扫工艺来降低设备成本和设施使用(utility use)并提高经济效率和工艺效率。

技术方案

[0011] 在一个一般方面中,一种用于生产具有减少的氯的废塑料热解油的方法包括:第一步,制备基于100重量份的废塑料含有1重量份至25重量份水分的进料;以及第二步,在400°C至600°C下对进料进行热解。

- [0012] 水分可以包括废塑料中所包含的水分。
- [0013] 第二步可以在非氧化性气氛中进行。
- [0014] 非氧化性气氛可以是通过用汽化了的水蒸气加压和吹扫反应器而形成的水蒸气气氛。
- [0015] 第二步可以在常压条件下进行。
- [0016] 第二步可以在间歇式反应器中进行。
- [0017] 通过第一步和第二步生产的废塑料热解油中的总氯含量可以是300ppm以下。
- [0018] 相比于进料,通过第一步和第二步生产的热解油中的总氯含量可以被去除80%以上。

有益效果

- [0019] 根据本发明,通过使用含有特定范围内的水分的废塑料进料而无需预处理/干燥工艺,可以以高产率获得热解油并使热解油中的氯含量最小化。
- [0020] 根据本发明,在热解工艺中通过省略用于废塑料的预处理/干燥工艺以及通过不进行用于创造惰性气氛的吹扫工艺来降低设备成本和设施使用并提高经济效率和工艺效率。

具体实施方式

- [0021] 如本文所用,除非另有说明,否则术语的单数形式可解释为包括其复数形式。
- [0022] 本文所使用的数值范围包括下限、上限和在该范围内的所有值、所有二重限定值(double-defined value)以及以不同形式限定的数值范围内的上限和下限的所有可能组合。除非本文另有定义,否则由于实验误差或四舍五入而可能出现在数值范围之外的值也包括在所限定的数值范围内。
- [0023] 如本文所述,术语“包含”是一种“开放式(open)”描述,其具有等同于表达如“包括”、“含有”、“具有”或“特征(feature)”的含义,并且不排除未进一步列出的要素、材料或工艺。
- [0024] 除非另有说明,否则本文所使用的单位%是指重量%。
- [0025] 除非另有说明,否则本文所使用的单位ppm是指质量ppm。
- [0026] 本文所使用的未特别提及的沸点(bp)是指在一个大气压(常压)下的沸点。
- [0027] 本文所使用的未特别提及的MpaG是表压力(gauge pressure),并且是指以1个大气压(常压)为基准测量的压力。
- [0028] 通常,在分选工艺(sorting process)中含有水分的废塑料被处理掉,或者经过如干燥工艺或脱水工艺等预处理工艺以去除废塑料中的水分,然后将其引入加热炉中以进行热解工艺。
- [0029] 然而,为了进行预处理工艺,需要额外的设施如加热器、热空气干燥器或鼓风机,因此带来大量的成本,并且使用如氮气等惰性气体的吹扫工艺是必要的,这在工艺效率方面是不利的。
- [0030] 此外,尽管在废塑料热解油的常规炼油工艺中,氯在加氢催化剂存在下通过加氢转化为HCl并被去除,但废塑料热解油中氯含量较高,导致加氢过程中HCl过量,从而导致如设备腐蚀、反应异常、产品性能劣化等问题。

[0031] 因此,需要一种能够通过将含有水分的或潮湿的废塑料按原样引入至加热炉中而无需如干燥等预处理工艺,并且进行热解工艺来生产具有减少的氯的废塑料热解油的技术。

[0032] 因此,本发明提供一种用于生产具有减少的氯的废塑料热解油的方法,该方法包括第一步,制备基于100重量份废塑料含有1重量份至25重量份水分的进料;以及第二步,在400°C至600°C下对进料进行热解。

[0033] 废塑料可以是生活塑料废料(生活废塑料(household waste plastic))或工业塑料废料(工业废塑料(industrial waste plastic))。

[0034] 生活废塑料是指除PE和PP以外混合有PVC、PS、PET、PBT等的塑料,具体地,可以是含有3重量%以上的PVC,以及PE和PP的混合废塑料。基于100重量份的废塑料,氯含量可以是4000ppm以上,具体地,5000ppm至15000ppm。生活废塑料可能含有各种范围的水分,并且通常含有高含量的水分。生活废塑料可以含有例如0.01重量%至40重量%的水,但这只是一个实例,并且本发明不一定限于此。

[0035] 工业废塑料是指工业生产工艺中产生的如边角料(scrap)或次品(defective product)等的工业废料,其中PE/PP占大多数。基于100重量份的废塑料,氯含量可以是100ppm至1000ppm,具体地,500ppm至1000ppm,更具体地,700ppm至1000ppm。工业废塑料由于是在生产工艺中产生的边角料而保持相对洁净的状态,因此具有相对于生活废塑料较低的氯含量和较低的小于0.03重量%的水分含量。然而,其特征在于由粘合剂或染料组分导致的有机氯含量高,具体地,芳香环中所含有的氯的比例高。但这是一个实例,本发明不一定限于此。

[0036] 第一步是制备基于100重量份的废塑料含有1重量份至25重量份水分的进料,其可以根据废塑料的组成以各种方式通过将水分调节至合适的范围来制备。

[0037] 在本发明的一个示例性实施方案中,水分可以是包含在废塑料中的水分。例如,可以通过选择满足水分重量份的生活废塑料来制备进料。由于按原样使用具有高水分含量的生活废塑料,因此可以省略干燥工艺或脱水工艺,从而提高工艺效率或经济效率。

[0038] 除了以上所述的之外,还可以通过将废塑料与水混合来制备水分(moisture)。例如,如果废塑料中的水分含量极低,例如0.03重量%以下,则可以通过将特定量的水分与废塑料混合来制备基于100重量份的废塑料,含有1重量份至25重量份的水的进料。可以以常规已知的方式进行混合,例如,可以通过将废塑料进料引入至间歇式反应器并添加一定量的水来进行混合,但这只是一个实例,并且本发明不一定限于此。

[0039] 以这种方式,可以根据废塑料的组成,通过采用适当的方法来制备其水分调节至适当范围的进料。

[0040] 第二步是在400°C至600°C下对进料进行热解,并将含有废塑料的进料转化为烃产物的步骤。烃产物包括气相,将作为气相的热解气引入至冷凝器,然后冷却并在储罐中作为液体热解油回收。

[0041] 基于100重量份的废塑料,当含有1重量份至25重量份的水分的进料在400°C至600°C下进行热解时,可以使所产生的热解油中的氯含量最小化。与常规认知相反,所产生的热解油中如氯等杂质含量随着废塑料中水分含量的增加而增加,基于100重量份的废塑料,当水分含量在1重量份至25重量份的范围内时,可以使所产生的热解油中的氯含量最小化。由

于在废塑料的高温热解工艺中从废塑料解离的氯被捕获 (trapped) 在水分中, 因此可以通过解离的氯与热解产物中的烯烃的重新结合 (recombination) 来防止有机氯的再生 (regeneration)。当满足水分重量和热解温度范围时, 氯去除效率最大化并且可以使所产生的热解油中的氯含量最小化, 并且可以在不添加添加剂/中和剂或在反应工艺中进行单独的预/后处理工艺的情况下生产具有较高的烯烃产率和较低的氯含量的热解油。如果水分含量超过25重量份, 则热解产物中的烯烃和水之间的接触面积增加, 并且热解油中的氯含量由于其中氯与烯烃重新结合的回混效应 (back-mixing effect) 而增加。此外, 过多的水分可能会导致问题, 例如导致冷凝或管道的腐蚀以及使所产生的热解油的纯度或质量劣化。如果热解温度低于400°C, 由于进料中的水分, 热解不能顺利进行, 因此氯去除效率降低。优选地, 在400°C以上且600°C以下的温度范围内, 可以防止废塑料的熔化 (fusion), 并且可以使具有最小化的氯含量的热解油的产量最大化。

[0042] 基于100重量份的废塑料, 水分的含量可以优选地为2重量份至25重量份, 更优选地, 3重量份至25重量份, 最优选地, 5重量份至25重量份。热解温度可以具体地为450°C至580°C, 更具体地为480°C至550°C。

[0043] 在本发明的一个示例性实施方案中, 第二步可以在间歇式反应器中进行。具体地, 第二步可以在能够搅拌和控制升温的任何反应器中进行, 例如, 热解可以在回转窑型间歇式反应器 (rotary kiln-type batch reactor) 中进行, 但本发明不限于此。

[0044] 在本发明的一个示例性实施方案中, 第二步可以在非氧化性气氛中进行。非氧化性气氛是其中废塑料不被氧化 (燃烧) 的气氛, 并且可以在该气氛中进行有效的热解。非氧化性气氛例如是其中将氧浓度调节至1体积%以下的气氛, 并且可以是如氮气、水蒸气、二氧化碳和氩气等惰性气体的气氛。热解工艺可以在其中氧气浓度为1体积%以下的低氧气氛中稳定地进行。第二步可以在非氧化气氛中进行150分钟至350分钟, 并且当满足了保持时间 (holding time) 时, 可以进行非氧化气氛组合物的活化和充分的热解, 并且可以使能量消耗和运转时间最小化, 这是优选的。第二步可以具体地进行170分钟至330分钟, 更具体地进行200分钟至300分钟。

[0045] 在本发明的一个示例性实施方案中, 非氧化性气氛可以通过用汽化了的水蒸气加压和吹扫反应器而形成的水蒸气气氛。第二步的热解工艺可以将含有水分的进料在100°C至130°C下均匀地熔化1小时至2小时后进行, 以提高反应效率。在该工艺中, 产生水蒸气, 可以通过水蒸气的加压和吹扫来去除氧气。即由于可以由进料中所包含的水分产生水蒸气的非氧化性气氛, 因此优点在于不需要使用惰性气体进行单独的吹扫工艺。

[0046] 在本发明的一个示例性实施方案中, 第二步可以在常压条件下进行。第二步的热解反应器可以在常压条件下运行以获得高产率的热解产物 (pyrolysate), 并且可以在具有极好的操作便利性和安全性的环境中进行反应。

[0047] 基于总重量, 通过热解产生的热解气可以包含5重量%至35重量%的石脑油 (沸点~150°C)、10重量%至60重量%的煤油 (Kero) (沸点150°C至265°C)、20重量%至40重量%的LG0 (沸点265°C至380°C) 和5重量%至40重量%的UCO-2/AR (bp 380°C~), 特别地, 5重量%至30重量%的石脑油 (沸点~150°C)、15重量%至50重量%的煤油 (沸点150°C至265°C)、20重量%至35重量%的LG0 (沸点265°C至380°C) 和10重量%至40重量%的UCO-2/AR (沸点380°C~)。除了上述那些之外, 热解气还可以包含残余量的低沸点烃化合物, 例如甲

烷(CH_4)、乙烷(C_2H_6)和丙烷(C_3H_8)。此外,热解气的轻油(石脑油和煤油的总量)与重油(LGO和UCO-2/AR的总量)的重量比可以是0.1至3、0.1至2.0或0.2至1.0。

[0048] 在将热解气引入至冷凝器前,可以单独地回收热解气中含有如甲烷(CH_4)、乙烷(C_2H_6)和丙烷(C_3H_8)等低沸点烃化合物的低沸点气体。热解气通常含有如氢气、一氧化碳和低分子量烃化合物等可燃物质。烃化合物的实例可以包括甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、丁烷、丁烯等。由于热解气含有可燃物质,因此可重新用作用于加热反应器或回转窑的燃料。

[0049] 冷凝器可以包括冷却水流过的区域,并且引入冷凝器的热解气可以被冷却水液化并转化为热解油。当冷凝器中产生的热解油上升至预定水平时,将其输送并回收至储罐中。

[0050] 不受限制地,第二阶段的热解反应器可以在0.005MpaG至0.3MpaG下运行,储罐可以在0.001MpaG至0.02MpaG下运行,以形成流体流并改善反应效率。第二阶段的热解反应器可以具体地在0.015MpaG至0.3MpaG下运行,储罐可以在0.001MpaG至0.01MpaG下运行。

[0051] 还可以在冷凝器和储罐之间设置热交换器。可以将未在冷凝器中未冷凝的热解气引入热交换器并再次冷凝,并且产生的热解油可以回收至储罐中。可以通过再次回收未冷凝的热解气来提高反应产率。

[0052] 在储罐中回收的液体热解油可以包括油层和水分层。除了热解气外,水分所产生的水蒸气也被液化并返回储罐,进行油水分离以在液体热解油中形成油层和水分层。

[0053] 水分层包括可能导致储罐腐蚀的氯化物,并且可以将中和剂注入水分层以防止储罐腐蚀。中和剂可以包括当溶解于水中时pH为7以上的碱金属化合物或碱土金属化合物。具体地,中和剂可以包括碱金属或碱土金属的氢氧化物、氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐、碱性碳酸盐或脂肪酸盐。碱金属或碱土金属可以是本领域中常用的金属,例如,碱金属可以包括锂(Li)、钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)或钫(Fr),碱土金属可以包括铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)或镭(Ra)。中和剂可以单独添加或与如醇等溶剂组合添加以提高中和效率。

[0054] 当将中和剂添加至水分层中时,可以通过使用位于储罐底部的pH计测量水分层的pH来以适当的量添加中和剂。

[0055] 当油层和水分层分离时,可以通过立即回收油层或去除水分层后回收具有最小化的氯的油层(废塑料热解油)。可以排出和去除水分层,并且排出的水分纯化后可以再循环至第一步,并重新用作与废塑料混合的水。

[0056] 可以施加电场以有效地分离油层和水分层,并且可以通过施加电场通过静电粘附(electrostatic adhesion)在短时间内分离油层和水气层。此外,为了提高油水分离效率,可以根据需要添加添加剂,添加剂可以是本领域已知的常规破乳剂(demulsifier)。

[0057] 当排出并去除水分层时,通过使用密度分析仪(density profiler)检测密度,可以通过防止在去除水分层时油层一起去除而有效地仅去除水分层。

[0058] 在一个示例性实施方案中,通过第一步和第二步生产的废塑料热解油中的总氯含量可以是300ppm以下。通过本发明的废塑料热解工艺,能够仅通过控制水的重量和温度范围而不引入添加剂/中和剂来使所产生的热解油中的总氯含量最小化。具体地,总氯含量可以是290ppm以下,更具体地,280ppm以下。总氯含量可以是但不限于10ppm以上且280ppm以下。

[0059] 在一个示例性实施方案中,与进料相比,通过第一步和第二步生产的热解油中的总氯含量可以被去除80%以上。如上所述,当满足水的重量范围和热解温度范围时,可以使

所产生的废塑料热解油中的总氯含量最小化。氯去除率可以与水分重量成比例地增加,并且与进料相比可以被减少80%以上。具体地,氯去除率可以被减少90%以上,并且可以但不限于被减少至90%以上且97%以下。基于100重量份的废塑料,如果水分含量超过25重量份,由于热解油中氯含量的增加,氯解离(dissociation)效率降低,氯去除率降低。

[0060] 在下文中,将对本发明的优选实施例和比较例进行描述。然而,以下实施例仅为优选实施例,并且本发明不限于以下实施例。

[0061] 实施例1

[0062] 通过在250°C下挤出含有3重量%以上的PVC,以及PE和PP的生活混合塑料来制备生活废塑料颗粒(pellet)。在生活废塑料颗粒中,总Cl含量为4000ppm,水分含量为0.03重量%。

[0063] 将200g生活废塑料颗粒和50g水(每约100g废塑料干重约25g水分)放入间歇式反应器中,并在500°C下进行热解250分钟。反应在非氧化性气氛中进行,该非氧化性气氛通过用废塑料热解过程中产生的水蒸气而创造。

[0064] 将生产的热解气收集在冷凝器中,在储罐中获得废塑料热解油。

[0065] 实施例2

[0066] 通过与实施例1中相同的方式进行反应来获得废塑料热解油,不同之处在于向间歇式反应器中加入40g水(每约100g废塑料干重约20g水分),并在520°C下进行热解250分钟。

[0067] 实施例3

[0068] 通过与实施例1中相同的方式进行反应来获得液体废塑料热解油,不同之处在于制备250g含有20重量%的水分的生活废塑料颗粒(每约100g废塑料干重约25g水分),并在不添加水的情况下在500°C下进行反应。在生活废塑料中,总Cl含量为4000ppm。

[0069] 实施例4

[0070] 通过与实施例3中相同的方式进行反应来获得废塑料热解油,不同之处在于制备250g含有17重量%的水分的生活废塑料颗粒(每约100g废塑料干重约20g水分),并在540°C下进行反应。在生活废塑料中,总Cl含量为4000ppm。

[0071] 比较例1

[0072] 通过在与实施例1中相同条件下进行反应来获得废塑料热解油,不同之处在于使用60g水(每约100g废塑料干重约30g水分)。

[0073] 比较例2

[0074] 通过在与实施例1中相同的条件下进行反应来获得废塑料热解油,不同之处在于反应在300°C下进行。

[0075] 比较例3

[0076] 通过在与实施例3中相同的条件下进行反应来获得废塑料热解油,不同之处在于使用250g含有23重量%的水的生活废塑料颗粒(每100g废塑料干重约30g水)。在生活废塑料中,总Cl含量为4000ppm。

[0077] 比较例4

[0078] 在不额外添加水的情况下,通过在与实施例1中相同的条件下进行反应来获得废塑料热解油。

[0079] 评价例

[0080] 使用卡尔费希尔(Karl Fischer)方法测量废塑料中的水分。

[0081] 通过ICP和XRF分析测定所获得的废塑料热解油中总氯、有机氯和无机氯的各自的含量(ppm)。

[0082] [表1]

		实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	比较 例 1	比较 例 2	比较 例 3	比较 例 4
反 应 器	废塑料干重 (g)	199.94	199.94	200	207.5	199.94	199.94	192.5	199.94
	废塑料中的 水分(g)	0.06	0.06	50	42.5	0.06	0.06	57.5	0.06
	额外添加水 的量(g)	50	40	-	-	60	50	-	-
	温度(°C)	500	520	500	540	500	300	500	500
热解油产率(%)		75.8	76.3	75.1	75.4	75.1	45.3	75.4	75.2
总氯(ppm)		270	287	240	265	382	563	379	428
有机氯(ppm)		268	286	239	262	366	511	364	408
无机氯(ppm)		2	1	1	3	16	52	15	20

[0083] 如实施例1至实施例4,可以证实废塑料热解油中的总氯含量全都被减少至300ppm以下。具体地,可以证实实施例1具有比实施例2更低的总氯含量,可以证实实施例3具有比实施例4更低的总氯含量。由此可以看出,当水含量基于100重量份的废塑料为25重量份时,与水含量基于100重量份的废塑料为20重量份时相比,可以更有效地减少热解油中的氯。此外,可以看出在实施例1和实施例2中,单独地添加水分,而在实施例3和实施例4中,水分包含在废塑料中,在这种情况下,水分均匀地包含在废塑料中,因此由于水分使得氯去除反应效率进一步提高。

[0084] 另一方面,可以证实在比较例1和比较例3中,热解油中的总氯含量分别显著增加至382ppm和379ppm。由此可以看出,当水的含量超过25重量份时,热解油中的总氯含量反而增加。此外,可以证实在比较例4中,当在无水分的情况下进行热解时,总氯含量高达428ppm。另外,可以证实实施例1至实施例4中不仅总氯含量而且有机氯和无机氯的各自的含量相较于比较例1至比较例4中的减少效果更好。

[0085] 可以证实在比较例2中,当在300°C下进行热解时,废塑料的热解工艺进行地并不顺利,产率显著降低至45%。此外,可以证实热解油中的总氯含量为500ppm以上,并且氯去除率也降低。

[0086] 尽管上述对本发明的实施方案已经进行了描述,但是它们不是限于上述实施方案,而是可以以彼此不同的各种形式来实现,本发明所属领域的技术人员应当理解,在不改变本发明的技术构思或基本特征的情况下,可以进行各种修改和改变。