



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114507539 B

(45) 授权公告日 2023.05.05

(21) 申请号 202011169445.4

C07C 11/04 (2006.01)

(22) 申请日 2020.10.28

C07C 11/06 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C10G 1/10 (2006.01)

申请公布号 CN 114507539 A

C10G 1/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.05.17

(56) 对比文件

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

CN 111825514 A, 2020.10.27

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

JP 2001072794 A, 2001.03.21

专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

CN 102911396 A, 2013.02.06

CN 109563413 A, 2019.04.02

审查员 卢嫦凤

(72) 发明人 邹亮 徐润 吴治国 魏晓丽

夏国富 李红伟 王志强 王树青
侯吉礼 王鹏飞 吴玉

(51) Int. Cl.

C07C 11/02 (2006.01)

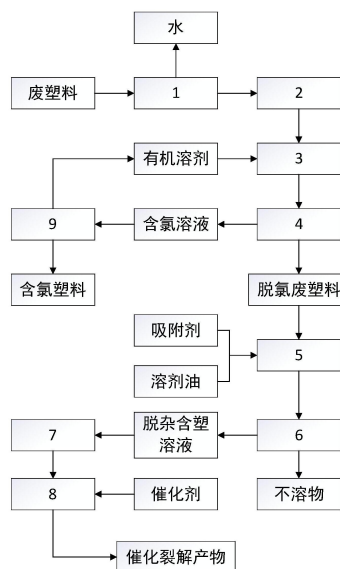
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

一种废塑料制备低碳烯烃的方法和系统

(57) 摘要

本发明涉及一种废塑料制备低碳烯烃的方法和系统,废塑料依次经过废塑料溶解脱氯单元,废塑料热溶解脱杂单元进行处理后得到脱杂含塑溶液;所得脱杂含塑溶液进入催化裂解单元,与任选的催化裂解原料一起与催化裂解催化剂接触进行反应,反应流出物经分离后得到包括低碳烯烃的催化裂解产物。本发明将废塑料制备成烯烃单体,使废塑料进行闭合循环,真正实现了塑料的循环利用。本发明不仅有助于解决“白色污染”,而且在生产过程中排污小,环保性好,降低碳排放,具有良好的环境效益、社会效益和经济效益。



1. 一种废塑料制备低碳烯烃的方法,包括以下步骤:

(1) 废塑料进入废塑料溶解脱氯单元,在有机溶剂中充分溶解,溶解后物料经固液分离装置I,分离为含氯溶液和脱氯废塑料,所述有机溶剂选自四氢呋喃、酮类溶剂、氯化脂肪烃中的一种或几种;所述脱氯废塑料中氯含量小于 $20\mu\text{g/g}$;废塑料的种类为PE、PP、PS、PVC中的一种或多种;

(2) 步骤(1)所得脱氯废塑料进入废塑料热溶解脱杂单元,与吸附剂、溶剂油混合后,在 $280\sim 410^\circ\text{C}$ 温度下进行热溶解脱杂,热溶解后物料经固液分离装置II,分离为不溶物和脱杂含塑溶液;所述脱杂含塑溶液中硅含量小于 $3\mu\text{g/g}$;溶剂油的馏程范围为 $80\sim 550^\circ\text{C}$,溶剂油中总芳烃含量高于50质量%,单环芳烃含量高于20质量%;所述吸附剂为腐殖土、赤泥、炼油装置废催化剂、高岭土、半焦、活性炭、气化灰渣中的一种或几种;

(3) 步骤(2)所得脱杂含塑溶液进入催化裂解单元,与催化裂解催化剂接触进行反应,反应流出物经分离后至少得到低碳烯烃产物,所述催化裂解催化剂为金属氧化物型催化裂解催化剂、沸石型催化裂解催化剂中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述废塑料为新鲜生活垃圾中废塑料、工农业生产中废塑料、陈化垃圾中废塑料中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,废塑料在进入废塑料溶解脱氯单元前进行清洗、干燥和破碎,破碎后的废塑料粒度为 $1\sim 200\text{mm}$ 。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,破碎后的废塑料粒度为 $1\sim 50\text{mm}$ 。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述有机溶剂为四氢呋喃与酮类溶剂以任意重量比例组成的混合溶剂,所述酮类溶剂选自甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮、异佛尔酮中一种或几种;

有机溶剂与废塑料的重量比例为 $1:10\sim 10:1$ 。

6. 根据权利要求1或5所述的方法,其特征在于,所述酮类溶剂选自甲乙酮、环己酮中一种或几种;

所述有机溶剂为四氢呋喃与酮类溶剂以 $1:3\sim 3:1$ 重量比例组成的混合溶剂。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述酮类溶剂为甲乙酮;

所述有机溶剂为四氢呋喃与酮类溶剂以 $1:2\sim 2:1$ 重量比例组成的混合溶剂。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,废塑料在废塑料溶解脱氯单元,在 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 温度下,在有机溶剂中充分溶解,废塑料的停留时间为 $30\sim 60\text{min}$ 。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在废塑料溶解脱氯单元设置溶剂回收装置,步骤(1)所得含氯溶液进入溶剂回收装置,经析出处理和分离后,得到PVC和/或PS颗粒和回收的有机溶剂。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,在溶剂回收装置中,所述析出处理选自反萃取、简单蒸馏、精馏中一种或几种方式。

11. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,在溶剂回收装置中,所述析出处理为闪蒸的方式。

12. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,溶剂回收装置中,析出处理采用反萃取耦合蒸馏的方式,反萃取剂为水,反萃取的温度为 $70\sim 100^\circ\text{C}$,蒸馏温度为 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 。

13. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,废塑料热溶解脱杂单元的反应条件为:反

应温度为320~390℃,压力为0.1~5MPa,脱氯废塑料的停留时间为10~60min;

溶剂油中单环芳烃含量高于40质量%;

溶剂油与脱氯废塑料的重量比例为1:10~10:1。

14.根据权利要求13所述的方法,其特征在于,溶剂油中单环芳烃含量高于40质量%;

溶剂油与脱氯废塑料的重量比例为3:1~7:1。

15.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,吸附剂的粒径范围为75~150 μm ;

以废塑料热溶解脱杂单元内混合物料总重量为基准,所述的吸附剂的重量分数为1%~10%。

16.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述吸附剂为废催化裂化催化剂、催化裂解单元废催化裂解催化剂、腐殖土、活性炭中的一种或几种。

17.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,固液分离装置II的操作温度为280~410℃;所得脱杂含塑溶液中金属含量小于5 $\mu\text{g/g}$,氯含量小于10 $\mu\text{g/g}$,硅含量小于2 $\mu\text{g/g}$ 。

18.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,催化裂解单元的反应温度为500~850℃,剂油重量比为(1~50):1,水油质量比为(0.01~1):1,反应压力为0.1~2MPa。

19.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,催化裂解单元的进料包括任选的催化裂解原料,所述催化裂解原料为石油烃油和/或矿物油,所述石油烃油选自减压蜡油、焦化蜡油、脱沥青油、渣油、汽油和柴油中的至少一种,所述矿物油选自煤液化油、油砂和页岩油中的至少一种。

20.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,沸石型催化裂解催化剂的组成为:以沸石型催化裂解催化剂的干基重量为基准,所述沸石型催化裂解催化剂包括1-50重量%的沸石、5-99重量%的无机氧化物和0-70重量%的粘土。

21.根据权利要求20所述的方法,其特征在于,以沸石的干基重量为基准,所述沸石包括50-100重量%的大孔沸石和0-50重量%的中孔沸石,所述大孔沸石包括选自REY、REHY、USY和高硅Y中的至少一种,所述中孔沸石包括ZSM系列沸石和/或ZRP沸石;

所述无机氧化物包括氧化硅和/或氧化铝;

所述粘土包括高岭土和/或多水高岭土。

22.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,金属氧化物型催化裂解催化剂中含有氧化铝和/或硅铝酸盐,以及含有选自碱金属氧化物、碱土金属氧化物、第VIII族金属氧化物中的一种或几种金属氧化物。

一种废塑料制备低碳烯烃的方法和系统

技术领域

[0001] 本发明涉及固体废塑料处理技术领域,具体涉及一种废塑料制备低碳烯烃的方法及系统。

背景技术

[0002] 据统计,我国现有废塑料总量约10亿吨左右并以4000万吨/年的速度逐渐递增。预计到2035年,全球约产生80亿吨左右废塑料。这不仅造成了严重的环境污染,甚至影响了自然环境中的生态平衡;同时也是对石化资源的严重浪费。现有的废塑料处理技术主要有填埋、焚烧、物理回收和化学回收等几种方式,其中由于废塑料分解速度慢,堆积密度低,导致填埋并不能从本质上解决问题,且易污染地下水资源;而焚烧则易造成严重的大气污染;现有废塑料回收工艺成本高,经济价值低,企业获利不足导致废塑料物理回收发展较慢。

[0003] 废塑料化学转化是实现废塑料快速回收和转化的有效手段,特别是热塑性废塑料通过热解工艺能得到油品和气体,因此,热解工艺是目前废塑料化学转化的主要工艺路径之一。

[0004] CN106635115B公开了一种利用混合废塑料垃圾高效清洁制油的方法及水热反应系统,所述方法包括在温度为160~300℃及压力为20~220bar的条件下,使用碱性水溶液对混合废塑料垃圾进行热水解处理;所述混合废塑料垃圾含PE、PP、PS中的一种或几种,及PET,选择性的该混合废塑料垃圾还可包括PVC;将水热处理后的物料中的水相与固相进行分离,将分离得到的固相进行制油。本发明不仅避免了混合废塑料中的PET、PVC对油品质的不利影响,能高效清洁制油,还可产生高附加值的产品,例如TA粉末或颗粒,PS再生塑料。

[0005] CN102786980B公开了一种废塑料炼油生产方法及其生产线,所述方法包括以下步骤:1)废塑料预处理;2)裂解反应;3)催化反应;4)冷凝;5)过滤脱水,通过本方法对废旧塑料进行油化处理,出油率高,出渣率低;所述生产线包括上料装置、高频电加热反应釜、催化塔、冷却过滤罐、冷却液化塔和储油罐,上料装置与高频电加热反应釜连接,高频电加热反应釜与催化塔通过管道连接,催化塔与冷却过滤罐通过管道连接,冷却过滤罐与冷却液化塔通过管道连接,冷却液化塔与储油罐通过管道连接。

[0006] CN107746722A公开了一种废塑料裂解制备汽油和柴油的方法及装置,具体涉及一种利用浆态床将经过破碎、除杂的废塑料溶解于液体热解油中,通过精确控温,进行熔融、脱水、脱氯、裂解提质,裂解提质的油气经过冷却,分馏,得到主产品汽油和柴油,副产品为少量干气、液化气和重油。一部分重油直接返回裂解釜进一步裂解反应,一部分重油作为热解油返回入口作为热解油。

[0007] 现有技术的热解工艺主要存在的问题是热解油品质不达标,特别是其中Cl、Si杂质含量高。热解油中的Cl主要来自于废塑料中的PVC分解,多为小分子有机氯,在油品提质过程中易分解形成HCl而造成严重的腐蚀。现有技术中针对热解油脱氯主要采用碱性物质中和,但这一方面产生了大量的固废,另一方面使PVC最终转化成无机盐,本质上降低了其价值。热解油中的Si主要来自于硅油、硅树脂、硅橡胶粉末等高分子添加剂的分解以及SiO₂

等无机添加剂,主要以烷基环氧硅烷形式存在,是后续提质过程催化剂的毒物,会导致催化剂永久性失活。

发明内容

[0008] 本发明是为了解决现有技术中所得废塑料热解油中有害元素Cl、Si杂质含量高,导致后续工艺过程管线和设备易腐蚀、催化剂易失活的问题。

[0009] 为实现上述目的,本发明一方面提供了一种废塑料制备低碳烯烃的方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 废塑料进入废塑料溶解脱氯单元,在有机溶剂中充分溶解,溶解后物料经固液分离装置I,分离为含氯溶液和脱氯废塑料,所述有机溶剂选自四氢呋喃、酮类溶剂、氯化脂肪烃中的一种或几种;所述脱氯废塑料中氯含量小于 $20\mu\text{g/g}$;

[0011] (2) 步骤(1)所得脱氯废塑料进入废塑料热溶解脱杂单元,与吸附剂、溶剂油混合后,在 $280\sim 410^{\circ}\text{C}$ 温度下进行热溶解脱杂,热溶解后物料经固液分离装置II,分离为不溶物和脱杂含塑溶液;所述脱杂含塑溶液中硅含量小于 $3\mu\text{g/g}$;

[0012] (3) 步骤(2)所得脱杂含塑溶液进入催化裂解单元,与催化裂解催化剂接触进行反应,反应流出物经分离后至少得到低碳烯烃产物,所述催化裂解催化剂为金属氧化物型催化裂解催化剂、沸石型催化裂解催化剂中的一种或多种。

[0013] 在本发明中,所述废塑料为新鲜生活垃圾中废塑料、工农业生产中废塑料、陈化垃圾中废塑料中的一种或几种,也可以是上述废塑料初步加工形成的废塑料棒、废塑料粒、废塑料片等中的一种或几种,优选无法物理回收再生的品质较差废塑料,废塑料的种类为PE、PP、PS、PVC中的一种或多种。

[0014] 在本发明一种实施方式中,废塑料在进入废塑料溶解脱氯单元前进行清洗、干燥和破碎,破碎后的废塑料粒度为 $1\sim 200\text{mm}$,优选为 $1\sim 50\text{mm}$ 。

[0015] 在优选的情况下,步骤(1)所述有机溶剂为四氢呋喃与酮类溶剂以任意重量比例组成的混合溶剂,所述酮类溶剂选自甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮、异佛尔酮中一种或几种;

[0016] 有机溶剂与废塑料的重量比例为 $1:10\sim 10:1$ 。

[0017] 在本发明的一个实施方式中,所述酮类溶剂选自甲乙酮、环己酮中一种或几种;优选为甲乙酮;

[0018] 在本发明的一个实施方式中,所述有机溶剂为四氢呋喃与酮类溶剂以 $1:3\sim 3:1$ 重量比例组成的混合溶剂,进一步优选,所述有机溶剂为四氢呋喃与酮类溶剂以 $1:2\sim 2:1$ 重量比例组成的混合溶剂。

[0019] 在本发明的一个实施方式中,将所述有机溶剂进行预热,预热温度为 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$,预热后的有机溶剂进入废塑料溶解脱氯单元。

[0020] 在本发明的一个实施方式中,废塑料在废塑料溶解脱氯单元,在 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 温度下,在有机溶剂中充分溶解,废塑料的停留时间为 $30\sim 60\text{min}$ 。溶解后物料经固液分离装置I进行固液分离,所述固液分离装置I的操作温度为 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$;所得脱氯废塑料中氯含量为小于 $20\mu\text{g/g}$ 。

[0021] 在本发明的一个实施方式中,在废塑料溶解脱氯单元设置溶剂回收装置,固液分

离装置I所得含氯溶液进入溶剂回收装置,经析出处理和分离后,得到PVC和/或PS颗粒和回收的有机溶剂。

[0022] 在本发明的一个实施方式中,在溶剂回收装置中,所述析出处理选自反萃取、简单蒸馏、闪蒸、精馏中一种或几种方式。

[0023] 在本发明其中一种优选的实施方式中,在溶剂回收装置中,析出处理采用反萃取耦合蒸馏的方式,反萃取剂为水,反萃取的温度为70~100℃,蒸馏温度为80~100℃。含氯溶液进入溶剂回收装置中与反萃取剂水接触后,溶解的PVC和/或PS以固体颗粒的形式析出,液体部分则是含水的有机溶剂。含水的有机溶剂经蒸馏处理后,得到水和回收的有机溶剂,所得回收的有机溶剂可重复使用。

[0024] 在本发明的一个实施方式中,反萃取后物料采用过滤的方式进行分离,得到PVC和/或PS颗粒和含有机溶剂废水。采用的过滤装置为一级或多级串联或并联的压滤机、板框、离心机、螺旋挤压脱溶剂设备中的一种或几种。

[0025] 在本发明的一个实施方式中,在步骤(2)中,废塑料热溶解脱杂单元的操作条件为:反应温度为280~410℃,优选为320~390℃,压力为0.1~5MPa,脱氯废塑料的停留时间为10~60min。

[0026] 在本发明的一个实施方式中,溶剂油的馏程范围为80~550℃,溶剂油中总芳烃含量高于50质量%,单环芳烃含量高于20质量%;进一步优选溶剂油中单环芳烃含量高于40质量%;

[0027] 在本发明的一个实施方式中,溶剂油与脱氯废塑料的重量比例为1:10~10:1,优选为3:1~7:1。

[0028] 在本发明的一个实施方式中,所述吸附剂为腐殖土、赤泥、炼油装置废催化剂、高岭土、半焦、活性炭、气化灰渣中的一种或几种组成的混配物;粒径范围为75~150μm。

[0029] 本发明所述的腐殖土为垃圾填埋场挖掘出的废塑料夹带的由植物物质及各类有机垃圾腐烂后形成的混合物。

[0030] 所述半焦为煤、生物质、废塑料等含碳物质在350~600℃条件下热解生成的固体产物。

[0031] 所述气化灰渣为煤、半焦、焦炭、生物质、石油焦、废塑料等含碳物质在高于600℃、常压或加压条件下与气化剂反应后剩余的固体产物。

[0032] 优选的吸附剂为废催化裂化催化剂、催化裂解单元的废催化裂解催化剂、腐殖土、半焦中的一种或几种;进一步优选为本发明步骤(3)催化裂解单元的废催化裂解催化剂。

[0033] 在本发明的一个实施方式中,以废塑料热溶解脱杂单元内混合物料总重量为基准,所述的吸附剂的重量分数为1%~10%。

[0034] 在本发明所述废塑料热溶解脱杂单元中,将废塑料中的硅杂质进行脱除,并且是以塑料加工过程中添加的有机硅高分子的原始形态脱除,有效避免了硅杂质对后续加工单元催化剂的影响作用。并且进一步降低了废塑料中的氯含量,有效避免了氯杂质对后续加工装置的影响作用。

[0035] 在本发明步骤(2)中,将热溶解后物料经固液分离装置II,分离为不溶物和脱杂含塑溶液,优选所得脱杂含塑溶液中总金属含量小于5μg/g,硅含量为小于2μg/g,氯含量为小于10μg/g。

[0036] 在本发明的一个实施方式中,固液分离装置II的操作温度为280~410℃。

[0037] 在本发明步骤(3)中,固液分离装置II所得脱杂含塑溶液进入催化裂解单元,与催化裂解催化剂接触进行反应,反应流出物经分离后得到低碳烯烃、催化裂解石脑油、催化裂解汽油、催化裂解柴油和催化裂解油浆。所述低碳烯烃包括丙烯、乙烯和丁烯,均是化学工业的基础原料,具有广泛的用途。

[0038] 在本发明的一个实施方式中,催化裂解单元的进料包括任选的催化裂解原料,所述催化裂解原料为石油烃油和/或矿物油,所述石油烃油选自减压蜡油、焦化蜡油、脱沥青油、渣油、汽油和柴油中的至少一种,所述矿物油选自煤液化油、油砂和页岩油中的至少一种。

[0039] 在本发明中,“任选的”含义是可选组分的意思,催化裂解单元的进料包括任选的催化裂解原料,是指催化裂解单元进料中除了脱杂含塑溶液外,可以包括其他催化裂解原料。

[0040] 在本发明中,所述催化裂解单元选自DCC、CPP、HCC、催化-蒸汽裂解、THR、快速裂解工艺中的一种或几种;反应器选自固定床、移动床、流化床、提升管、下行输送床中的一种或几种。

[0041] 在本发明的一个实施方式中,催化裂解单元的反应温度为500~850℃,剂油重量比为(1~50):1,水油质量比为(0.01~1):1,反应压力为0.1~2MPa。所述催化裂解催化剂为金属氧化物型催化裂解催化剂、沸石型催化裂解催化剂中的一种或多种。

[0042] 在本发明的一个实施方式中,沸石型催化裂解催化剂的组成为:以沸石型催化裂解催化剂的干基重量为基准,所述沸石型催化裂解催化剂包括1-50重量%的沸石、5-99重量%的无机氧化物和0-70重量%的粘土。

[0043] 在优选的情况下,以沸石的干基重量为基准,所述沸石包括50-100重量%的大孔沸石和0-50重量%的中孔沸石,所述大孔沸石包括选自REY、REHY、USY和高硅Y中的至少一种,所述中孔沸石包括ZSM系列沸石和/或ZRP沸石;所述无机氧化物包括氧化硅和/或氧化铝;所述粘土包括高岭土和/或多水高岭土。

[0044] 在本发明的一个实施方式中,金属氧化物型催化裂解催化剂中含有氧化铝和/或硅铝酸盐,以及含有选自碱金属氧化物、碱土金属氧化物、第VIII族金属氧化物中的一种或几种金属氧化物。

[0045] 在优选的情况下,所述硅铝酸盐选自氧化硅-氧化铝、无定形硅酸铝、分子筛。

[0046] 在优选的情况下,所述金属氧化物选自K、Na、Ca、Fe、Co、Ni、Mo氧化物中一种或几种。

[0047] 本发明另一方面还提供一种用于上述任一方法的废塑料制备低碳烯烃的系统,包括:废塑料溶解脱氯单元、废塑料热溶解脱杂单元和催化裂解单元;

[0048] 所述废塑料溶解脱氯单元设置废塑料入口、有机溶剂入口和固液混合物出口,所述固液混合物出口与固液分离装置I入口连通,固液分离装置I设置含氯溶液出口和脱氯废塑料出口;

[0049] 所述废塑料热溶解脱杂单元设置脱氯废塑料入口、溶剂油入口、吸附剂入口、固液混合物出口,所述固液分离装置I的脱氯废塑料出口与废塑料热溶解脱杂单元的脱氯废塑料入口连通,所述废塑料热溶解脱杂单元的固液混合物出口与固液分离装置II入口连通,

固液分离装置II设置不溶物出口和脱杂含塑溶液出口；

[0050] 所述催化裂解单元设置脱杂含塑溶液入口、任选的催化裂解原料入口、至少一个低碳烯烃出口，所述固液分离装置II的脱杂含塑溶液出口与催化裂解单元的脱杂含塑溶液入口连通。

[0051] 在本发明其中一种实施方式中，废塑料溶解脱氯单元还包括溶剂回收单元，溶剂回收装置设置含氯溶液入口，PVC和/或PS颗粒出口、回收的有机溶剂出口；固液分离装置I的含氯溶液出口与溶剂回收装置的含氯溶液入口连通。

[0052] 在本发明其中一个实施方式中，所述废塑料热溶解脱杂装置分别设置吸附剂入口和溶剂油入口，或设置一个吸附剂与溶剂油混合物入口。

[0053] 在本发明其中一个实施方式中，固液分离装置I所用的滤网孔径为0.1~10mm；固液分离装置II所用的滤网孔径为0.001~1mm。

[0054] 在本发明其中一个实施方式中，所述的固液分离装置I和固液分离装置II是一级或多级串联的各种形式的带保温功能的耐油、耐有机溶剂的连续式自动固液分离设备及干燥设备，或者是各种型号的可自动更换滤网的过滤器、带刮板的压滤机、错流过滤器、卧螺离心机、螺旋挤压脱溶剂设备中的一种或多种，所述固液分离装置I优选为螺旋挤压脱溶剂设备串联热风干燥器，所述固液分离装置II优选为高温错流过滤设备。

[0055] 本发明的特点：

[0056] 本发明在废塑料溶解脱氯单元，采用优选的有机溶剂将废塑料中的含氯废塑料溶解，在溶剂回收的同时物理回收含氯废塑料，不仅脱氯效果高，溶剂回收利用率高，而且脱氯的同时避免产生大量的固废。

[0057] 本发明在废塑料热溶解脱杂单元，将脱氯废塑料中的硅杂质进行脱除，并且进一步降低其氯含量。脱除的硅杂质是以塑料加工过程中添加的有机硅高分子的原始形态脱除，有效避免了后续加工单元催化剂的失活问题。废塑料热溶解脱杂单元所得的脱杂含塑溶液在催化裂解单元进行反应，得到包括乙烯、丙烯和丁烯的低碳烯烃。本发明将废塑料制备成烯烃单体，使废塑料进行闭合循环，真正实现了塑料的循环利用。

[0058] 本发明不仅有助于解决“白色污染”，而且在生产过程中排污小，环保性好，降低碳排放，具有良好的环境效益、社会效益和经济效益。

附图说明

[0059] 图1是本发明提供的废塑料制备低碳烯烃方法的示意图。

[0060] 图中：1、干燥单元；2、破碎单元；3、废塑料溶解脱氯单元；4、固液分离装置I；5、废塑料热溶解脱杂单元；6、固液分离装置II；7、流体输送单元；8、催化裂解单元；9、溶剂回收单元。

具体实施方式

[0061] 下面结合附图对本发明进行进一步说明，但并不因此而限制本发明。

[0062] 图1是本发明提供的废塑料制备低碳烯烃方法的示意图。如图1所示，清洗后废塑料在干燥单元1中进行干燥，然后进入破碎单元2破碎为1~200mm的废塑料颗粒。所得废塑料颗粒进入废塑料溶解脱氯单元3，在有机溶剂中充分溶解，溶解后物料经固液分离装置I

4, 分离为含氯溶液和脱氯废塑料。所得含氯溶液进入溶剂回收单元9, 经过析出处理和分离后得到含氯塑料和回收的有机溶剂。所得脱氯废塑料进入废塑料热溶解脱杂单元5, 与吸附剂、溶剂油混合后, 进行热溶解脱杂, 热溶解后物料经固液分离装置II 6, 分离为不溶物和脱杂含塑溶液。所得脱杂含塑溶液经流体输送单元7进入催化裂解单元8, 与任选的催化裂解原料一起与催化裂解催化剂接触进行反应, 反应流出物经分离后得到包括低碳烯烃的催化裂解产物。

[0063] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明, 但并不因此而使本发明受到任何限制。

[0064] 在实施例中, 固体混合物中氯含量采用库仑法进行测定, 具体方法为《石油化工分析方法》(RIPP试验方法)中的《电量法测定原油中总氯含量》(RIPP 64-90)的方法进行测定。所用仪器为微库仑分析仪。试样为冷冻粉碎后的废塑料粉末样品。

[0065] 在实施例中, 液体混合物中氯含量同样采用《电量法测定原油中总氯含量》(RIPP 64-90)的方法进行测定。所不同的是试样为液体混合物。

[0066] 在实施例中, 液体混合物中硅含量采用《使用过的润滑油中添加剂元素、磨损金属和污染物以及基础油中某些元素测定法(电感耦合等离子体发射光谱法)》(GB17476-1998)方法进行测定。

[0067] 实施例1~5

[0068] 废塑料A为广东某垃圾填埋场挖掘出陈化垃圾的废塑料, 经清洗、干燥后破碎为<50mm, 破碎后废塑料A中灰分为9.5%, 水分为0, 废塑料A破碎颗粒预热至60℃进入废塑料溶解脱氯单元, 废塑料溶解脱氯单元采用外热式溶解釜, 在60℃温度下, 操作压力为常压, 搅拌桨转速为60r/min, 在有机溶剂中溶解, 废塑料A在外热式溶解釜内的停留时间为30min, 溶解后物料经螺旋挤压脱溶剂设备, 在60℃下分离为含氯溶液和脱氯废塑料。

[0069] 实施例1所用有机溶剂为四氢呋喃, 有机溶剂与废塑料A的重量比例为10:1; 所得脱氯废塑料中氯含量为23μg/g。

[0070] 实施例2所用有机溶剂为甲乙酮, 有机溶剂与废塑料A的重量比例为10:1; 所得脱氯废塑料中氯含量为20μg/g。

[0071] 实施例3所用有机溶剂为环己酮, 有机溶剂与废塑料A的重量比例为10:1; 所得脱氯废塑料中氯含量为25μg/g。

[0072] 实施例4所用有机溶剂为四氢呋喃与甲乙酮重量比为1:1的混合物, 有机溶剂与废塑料A的重量比例为10:1; 所得脱氯废塑料中氯含量为17μg/g。

[0073] 实施例5所用有机溶剂为四氢呋喃与甲乙酮重量比为1:2的混合物, 有机溶剂与废塑料A的重量比例为10:1; 所得脱氯废塑料中氯含量为19μg/g。

[0074] 实施例6

[0075] 将实施例4所得脱氯废塑料通过螺旋进料器送往废塑料热溶解脱杂单元, 废塑料热溶解脱杂单元采用外热式溶解釜, 与吸附剂、溶剂油混合后, 在320℃、1MPa下进行热溶解脱杂, 脱氯废塑料的停留时间为30min, 热溶解后物料经螺旋挤压脱溶剂装置(固液分离装置II)分离为不溶物和脱杂含塑溶液。所得脱杂含塑溶液中硅含量为2.8μg/g, 氯含量为1.8μg/g。

[0076] 采用的溶剂油为本发明催化裂解单元所得催化裂解柴油馏分, 其馏程范围为205

~360℃,总芳烃含量为78.2质量%,单环芳烃含量为53.1质量%;溶剂油与脱氯废塑料的重量比例为5:1。

[0077] 采用的吸附剂为催化裂解单元的废催化剂,粒径为75~150μm。以废塑料热溶解脱杂单元内混合物料总重量为基准,所述的吸附剂的重量分数为1%。

[0078] 实施例7

[0079] 将实施例4所得脱氯废塑料通过螺旋进料器送往废塑料热溶解脱杂单元,废塑料热溶解脱杂单元采用外热式溶解釜,与吸附剂、溶剂油混合后,在300℃、2MPa下进行热溶解脱杂,脱氯废塑料的停留时间为30min,热溶解后物料经螺旋挤压脱溶剂装置分离为不溶物和脱杂含塑溶液。所得脱杂含塑溶液中硅含量为2.8μg/g,氯含量为3.0μg/g。

[0080] 采用的溶剂油为炼厂VG0,其馏程范围为275~581℃,总芳烃含量为45.1质量%,单环芳烃含量为21质量%;溶剂油与脱氯废塑料的重量比例为5:1。

[0081] 采用的吸附剂为活性炭,粒径为75~150μm。以废塑料热溶解脱杂单元内混合物料总重量为基准,所述的吸附剂的重量分数为2%。

[0082] 实施例8

[0083] 将实施例4所得脱氯废塑料通过螺旋进料器送往废塑料热溶解脱杂单元,与吸附剂、溶剂油混合后,在300℃、2MPa下进行热溶解脱杂,脱氯废塑料的停留时间为30min,热溶解后物料经螺旋挤压脱溶剂装置分离为不溶物和脱杂含塑溶液。所得脱杂含塑溶液中硅含量为1.6μg/g,氯含量为2.9μg/g。

[0084] 采用的溶剂油为轻质催化裂化轻循环油,其馏程范围为156~338℃,总芳烃含量为76.8质量%,单环芳烃含量为63.8质量%;溶剂油与脱氯废塑料的重量比例为5:1。

[0085] 采用的吸附剂为活性炭,粒径为75~150μm。以废塑料热溶解脱杂单元内混合物料总重量为基准,所述的吸附剂的重量分数为2%。

[0086] 实施例9

[0087] 将实施例5所得脱氯废塑料通过螺旋进料器送往废塑料热溶解脱杂装置,与吸附剂、溶剂油混合后,在350℃、1.5MPa下进行热溶解脱杂,脱氯废塑料的停留时间为30min,热溶解后物料经螺旋挤压脱溶剂装置分离为不溶物和脱杂含塑溶液。所得脱杂含塑溶液中总金属含量为3.6μg/g,硅含量为1.6μg/g,氯含量为1.8μg/g。

[0088] 采用的溶剂油为本发明催化裂解单元所得催化裂解柴油馏分,其馏程范围为205~360℃,总芳烃含量为78.2质量%,单环芳烃含量为53.1质量%;溶剂油与脱氯废塑料的重量比例为5:1。

[0089] 采用的吸附剂为腐殖土,粒径为75~150μm。以废塑料热溶解脱杂单元内混合物料总重量为基准,所述的吸附剂的重量分数为1.5%。

[0090] 实施例10

[0091] 将实施例5所得脱氯废塑料通过螺旋进料器送往废塑料热溶解脱杂装置,与吸附剂、溶剂油混合后,在330℃、2MPa下进行热溶解脱杂,脱氯废塑料的停留时间为30min,热溶解后物料经螺旋挤压脱溶剂装置分离为不溶物和脱杂含塑溶液。所得脱杂含塑溶液中硅含量为2.2μg/g,氯含量为2.3μg/g。

[0092] 采用的溶剂油为催化裂解柴油与直馏柴油的混合馏分,其馏程范围为162~360℃,总芳烃含量为51质量%,单环芳烃含量为32质量%,溶剂油与脱氯废塑料的重量比例为

6:1。

[0093] 采用的吸附剂为半焦与催化裂解单元的废催化剂,重量比为1:1混合物,粒径为75~150 μm 。以废塑料热溶解脱杂单元内混合物料总重量为基准,所述的吸附剂的重量分数为1.8%。

[0094] 对比例1

[0095] 本对比例与实施例10采用的脱氯废塑料、溶剂油、热溶解脱杂反应条件相同,不同的是本对比例不采用任何吸附剂。

[0096] 将实施例5所得脱氯废塑料通过螺旋进料器送往废塑料热溶解脱杂装置,与溶剂油混合后,在330 $^{\circ}\text{C}$ 、2MPa下进行热溶解,脱氯废塑料的停留时间为30min,热溶解后物料经螺旋挤压脱溶剂装置分离为不溶物和含塑溶液。所得含塑溶液中总金属含量为13 $\mu\text{g/g}$,硅含量为245 $\mu\text{g/g}$,氯含量为3.6 $\mu\text{g/g}$ 。

[0097] 由此可见,采用本发明提供的热溶解脱杂的方法,能有效脱除废塑料中所含杂质,有利于后续加工利用。

[0098] 实施例11

[0099] 将实施例9所得脱杂含塑溶液和大庆常压渣油一起送至催化裂解单元,脱杂含塑溶液与大庆常压渣油的重量比为1:2,与催化裂解催化剂接触进行反应,反应流出物经分离后得到包括低碳烯烃的催化裂解产物。催化裂解单元采用中国石化石油化工科学研究院的CPP技术。

[0100] 催化裂解催化剂牌号为CEP,由中国石化催化剂分公司生产。

[0101] 催化裂解反应温度为610 $^{\circ}\text{C}$,反应压力为0.08MPa,剂油比为17,水油比为0.4,空速为4.0 h^{-1} ,催化剂再生温度为720 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0102] 所得产品产率如表1所示。由于有机硅分解产物主要为八甲基环四硅氧烷(D4)和十甲基环五硅氧烷(D5),主要集中在汽油馏分中,因此重点分析汽油馏分中的杂质含量。

[0103] 实施例12

[0104] 将实施例10所得脱杂含塑溶液送至催化裂解单元,与催化裂解催化剂接触,进行催化裂解反应,经分离得到包括乙烯、丙烯、丁烯的催化裂解产品。

[0105] 催化裂解单元采用中国石化石油化工科学研究院的DCC技术。

[0106] 催化裂解催化剂牌号为CRP,由中国石化催化剂分公司生产。

[0107] 催化裂解反应温度为560 $^{\circ}\text{C}$,反应压力为0.11MPa,剂油比为12,水油比为0.2,空速为4.0 h^{-1} ,催化剂再生温度为720 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0108] 所得产品产率如表1所示。

[0109] 表1

		实施例 11	实施例 12	
[0110]	原料	实施例 9 所得脱杂含塑溶液+大庆常压渣油	实施例 10 所得脱杂含塑溶液	
	产品产率, 重量 %	干气	29.5	11.9
		液化气	31.1	42.2
		汽油馏分	25.8	26.6
		柴油馏分	-	6.6
[0111]	油浆	2.2	6.1	
		焦炭	10.7	6.0
	损失	0.7	0.6	
	低碳烯烃产率 /%			
	乙烯	14.8	6.1	
	丙烯	22.2	21.0	
	丁烯	5.7	14.0	
	汽油馏分杂质含量/($\mu\text{g/g}$)	Cl	<0.5	<0.5
		Si	<0.5	<0.5

[0112] 实施例13

[0113] 所用废塑料B为广东省某垃圾填埋场挖出陈化垃圾中分选出的废塑料,分选后的废塑料基本无水分存在,灰分含量约为9.9重量%。分选回收的废塑料通过传送带送入间歇换热式干燥器中,干燥器温度为105℃,废塑料在干燥器中的停留时间为30min;干燥后的废塑料通过传送带送往剪切式破碎机,将废塑料破碎成小于10mm碎片;通过螺旋进料器将破碎的废塑料送至溶解脱氯单元的溶解釜I,将甲乙酮:四氢呋喃=2:1的混合溶剂以塑溶重量比1:5的比例,一并送往溶解釜I,溶解釜I溶解温度为65℃,操作压力为常压,搅拌桨转速为60r/min,废塑料B在溶解釜I内溶解30min。溶解釜I采用两釜并联的方式;溶解后混合物通过溶解釜I底部的卸料口送往高温过滤器,在65℃下将混合物分离为脱氯废塑料和含氯溶液。含氯溶液通过闪蒸回收有机溶剂和含氯废塑料。所得脱氯废塑料中氯含量为8.3 $\mu\text{g/g}$ 。

[0114] 所得脱氯废塑料在80℃下干燥进一步回收有机溶剂后通过螺旋进料器输送至废塑料热溶解脱杂单元的溶解釜II,通过计量泵将溶剂油以塑溶重量比1:10的比例送往溶解

釜II,通过计量泵将催化裂解单元的催化裂解平衡剂按剂塑重量比1:10的比例送往溶解釜II,脱杂反应温度为350℃,操作压力为0.5MPa,搅拌浆转速为60r/min,脱氯废塑料在溶解釜内停留时间为30min,溶解釜II采用两釜并联的方式。溶解一定时间后混合物通过溶解釜II底部的卸料口将送往高温过滤器,在350℃下将反应后物料进行过滤脱除其中不溶杂质得到脱杂含塑溶液。所得脱杂含塑溶液中硅含量1.6μg/g,氯含量3.0μg/g。

[0115] 将脱杂含塑溶液送往催化裂解单元。与催化裂解催化剂接触进行反应,反应产物经分离得到包括低碳烯烃的催化裂解产品,所得产品产率及部分杂质含量如表2所示。

[0116] 溶剂油为催化裂解单元的馏分油,其馏程范围为150~350℃,总芳烃含量为73质量%,单环芳烃含量为61质量%。

[0117] 催化裂解单元采用中国石化石油化工科学研究院的DCC技术。

[0118] 催化裂解催化剂牌号为CRP,由中国石化催化剂分公司生产。

[0119] 催化裂解反应温度为545℃,反应压力为0.11MPa,剂油比为8.9,水油比为0.2,空速为4h⁻¹,催化剂再生温度为711℃。

[0120] 实施例14

[0121] 废塑料B原料,废塑料溶解脱氯单元的有机溶剂和反应条件,废塑料热溶解脱杂单元的溶剂油、吸附剂和反应条件,催化裂解单元的催化剂与反应条件均与实施例13相同。所不同的是,进入催化裂解单元的进料是脱杂含塑溶液与催化裂解原料大庆VGO重量比为1:1的混合原料。

[0122] 原料中杂质、反应过程的积碳沉积于催化剂上会导致催化剂失活,为提高催化剂使用寿命,实施例13和实施例14所用催化裂解单元装置为循环流化床装置,即失活的催化剂在另一装置中再生处理,但金属杂质导致的永久性失活无法再生,因此为维持催化裂解装置稳定运转,需要置换其中的部分催化剂,以使催化剂活性处于较平衡、稳定的状态。通常以维持原有装置稳定运转时处理1t原料油所需的催化剂置换量为指标,本实施例中催化裂解催化剂置换量为1.2kg/t。

[0123] 所得产品产率及部分杂质含量如表2所示。

[0124] 对比例1

[0125] 采用大庆VGO在催化裂解单元进行反应,催化裂解单元的催化剂与反应条件均与实施例13相同。所得产品产率及部分杂质含量如表2所示。

[0126] 对比例2

[0127] 本对比例采用的废塑料B原料,废塑料溶解脱氯单元的有机溶剂和反应条件,废塑料热溶解脱杂单元的溶剂油和反应条件,催化裂解单元的进料、催化剂与反应条件均与实施例14相同。所不同的是,废塑料热溶解脱杂单元没有吸附剂。

[0128] 本对比例中催化裂解催化剂置换量为1.25kg/t。

[0129] 所得产品产率及部分杂质含量如表2所示。

[0130] 表2

	对比例及实施例		对比例 1	对比例 2	实施例 13	实施例 14
[0131]	原料		大庆 VGO	废塑料 B+ 大庆 VGO	废塑料 B	废塑料 B+ 大庆 VGO
	产品产	干气	8.0	9.3	10.8	9.4
	率/重	液化气	49.8	44.9	40.0	44.9
	量%	汽油	23.0	25.2	27.6	25.3
		柴油	12.1	10.3	8.3	10.2
		油浆	-	3.1	6.2	3.1
		焦炭	6.6	6.6	6.5	6.5
		损失	0.5	0.6	0.6	0.5
[0132]	低碳烯					
	烃产率					
	/%					
		乙烯	3.7	4.9	6.1	4.9
		丙烯	23.0	22.0	21.0	22.0
		丁烯	17.3	15.7	14.0	15.7
	汽油馏	Cl	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
	分杂质					
	含量	Si	<0.5	89	<0.5	<0.5
	/($\mu\text{g/g}$)					

[0133] 通过对比例与实施例结果的比较可以发现,本发明所述实施例可以大幅降低油品中有害元素的相对含量,获得更多的低碳烯烃。

[0134] 以上所述仅为本发明的任意实施例,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来讲,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

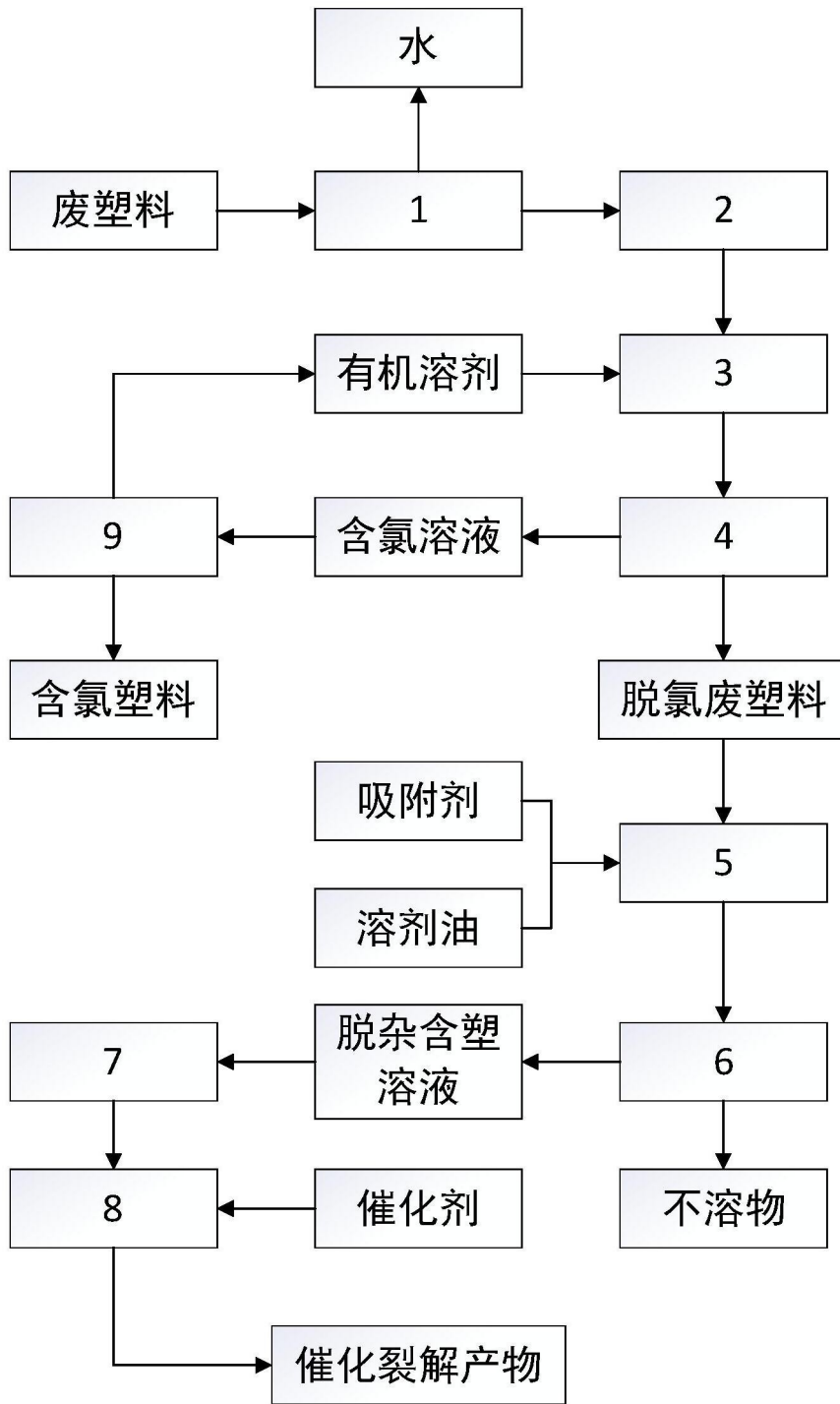


图1