

塑料裂解及其工业化研究进展

乔霄峰 李晓航 司继松 王 恒 岳文艺 (蓝星(北京)化工机械有限公司, 北京 100124)

摘要: 塑料裂解工艺不仅可以降低“白色垃圾”带来的污染, 还能将塑料中的碳氢资源高效利用。因此, 该方法被认为是最合理、最经济、最高效的处理方式。本文以前人研究为基础, 首先介绍了塑料裂解的反应机理, 其次总结了物料种类、裂解温度、压力、停留时间、催化剂和反应器类型的影响因素对塑料裂解的影响, 再次阐述了热裂解、催化热裂解、热裂解-催化改制和催化热裂解-催化改制四种塑料裂解处理方式以及不同热解方式的差异; 最后综述了目前国内外有关塑料裂解工业化的进展。

关键词: 塑料; 裂解; 机理; 影响因素; 工业化

0 前言

近年来, 随着科技的快速发展和人口的快速增加, 人们对塑料产品的需求越来越大。2017年, 全球生产了3.48亿t塑料, 据估计, 到2050年塑料需求将在增加三倍^[1]。目前, 塑料垃圾的处理方式主要有填埋、熔融再生、焚烧和热裂解转化等方式。填埋法成本低且操作简单, 但对土壤、地下水以及周围环境产生二次污染。熔融再生法工艺虽然简单方便, 但再生塑料制品质量差且耐用性低。焚烧法燃烧后产生的热可用于发电, 但燃烧后会产生氯化氢、NO_x、SO_x、二噁英和重金属等有害物质。热裂解指物质在无氧或缺氧条件下受热发生分解生成液态、气态和固态产物的反应过程。对于塑料等有机高分子化合物, 在热解后的产物为燃料气、液状物油脂等及焦炭等。以上产物经处理后可转化为具有利用价值的工业原料或燃料油, 不仅对环境友好, 还可实现资源的循环利用, 是治理“白色污染”的最有效手段。鉴于裂解处理的以上优点, 本文对塑料裂解机理、影响因素、裂解方式和工业化进展几方面进行了综述。

1 塑料裂解的机理

塑料热解是一个复杂、连续的化学反应过程且反应路线极为复杂, 无法用一个或者几个化学反应式描述。反应中包含着复杂的有机物断键、异构化等化学反应。每一种塑料的裂解反应条件、过程、产物都不相同^[2]。Cullis等^[3]认为废旧塑料热裂解分为三种类型: ①链端断裂或解聚, 聚合物分子链不断从链端断裂生成相应单体; ②链脱模, 去除反应代替物或侧链; ③交联, 热固性聚合物加热时, 形成网状结构物。其他学者认为废旧塑料热裂解可分为解聚反应型、随机分解型和中间型三种^[4, 5]。对于聚烯烃类的塑料, 一些学者^[6, 7]认为其热裂解分为三类: ①聚合物通过解聚反应生成单体; ②聚合物分子链无规则断裂, 形成低分子化合物产物; ③通过取代基或者官能团的消除过程产生小分子, 伴随有不饱和物交联乃至结焦。

2 塑料裂解的影响因素

热裂解反应复杂, 影响因素多样。任何因素的变化对热裂解后产物产率的影响极大。众多研究表明主要影响因素包括物料种类、热裂解温度、反应器类型、压力、

停留时间和催化剂等^[4]。

2.1 物料种类

目前, 常用的塑料包括苯二甲酸乙二醇酯(简称PET)、高密度聚乙烯(简称HDPE)、低密度聚乙烯(简称LDPE)、聚氯乙烯(简称PVC)、聚丙烯(简称PP)和聚苯乙烯(简称PS), 以上不同种类塑料用途各不相同。

Cepeliogullar等^[8]考察了PET在500℃下热解行为, 发现液相产物和固相产物分别为23.1wt%和76.9wt%; 液相油产物中苯甲酸含量约为49.93wt%。Ahmad等^[9]考察了HDPE在300℃-400℃下的热裂解行为, 发现温度为350℃时液相产物产量最高为80.88wt%; 300℃时固相产物产量最高为33.05wt%, 温度达到400℃时固相产物仅为0.54wt%。Bagri等^[10]考察了LDPE的热裂解行为, 发现热解温度为500℃时, 液相产物产出率极高为95wt%, 气相产物产量较低, 固相产物产率可忽略不计。张郑磊^[8]考察了LDPE的热裂解行为, 也发现液相产物产量很高约为94.6wt%。Miranda等^[9]发现PVC在225℃-520℃的热裂解行为, 发现随温度的升高液体油产量从0.45wt%增加到12.79wt%; HCl是主要气相产物约为59%。Ahmad等^[9]考察了简称PP在250℃-400℃的热裂解行为, 结果表明在300℃时液相产物产率最高为69.82wt%, 总转化率为98.66%; 温度为400℃总产物转化率降低至94.3%, 且固体产物产率从1.34wt%增加至5.7wt%。Sakata等^[11]发现在380℃时, PP热裂解产物中气相、液相和固相产率分别为6.6wt%、80.1wt%和13.3wt%。Onwudili等^[12]考察了PS的热裂解行为, 发现425℃为最佳温度, 液相和气相产物产率分别为97.0wt%和2.5wt%。Liu等考察了PS的热裂解行为, 发现600℃时高液相产物产率最高为98.7wt%。

2.2 裂解温度

温度是塑料裂解最主要的影响因素之一, 它直接影响着聚合物链的裂解反应。戴星等^[13]发现PE和PP随裂解温度升高气体收率增加; 裂解气中重组分含量降低; 液相中轻组分含量升高, 汽油馏分及柴油馏分占比随温度升高而增加, 重油馏分所占比例随温度的升高而降低。同时, 碳渣收率随裂解温度升高而增加, 这与高

温脱氢反应加剧有关。Arandes 等^[14]研究发现 PP 热裂解后气体产率随裂解温度升高而下降, 即当温度升高, 甲烷、乙烷、乙烯、丙烷含量减少。升温速率的快慢也是影响塑料热解的另一个温度因素, 低温 (< 400℃) 慢速热解可得到最多的固体产物。快速热解时固体产物较少, 同时降低液相产物向气相的转变^[15]。热解温度 650℃ 快速热解条件下, 产物中炭黑和气体生成量最小, 液态产物生成量最大^[16]。

2.3 压力停和停留时间

压力的变化和停留时间的长短对热裂解反应也有一定的影响。热裂解产物在反应器内停留时间的长短也会影响最终得到物质, 较长的停留时间增加了初级产物的转化率, 从而产生了更稳定的产物^[17]。

2.4 催化剂

催化剂的使用对废塑料裂解产物改质有重大影响。目前常用的改质催化剂主要包括以下几类: ①分子筛或改性分子筛; ②氧化物催化剂; ③黏土类催化剂; ④过渡金属负载型催化剂。

分子筛或改性分子筛主要包括 Y 型分子筛及其改性催化剂、MFI 型分子筛及其改性催化剂和介孔分子筛。针对 Y 型分子筛及其改性催化剂的研究表明催化剂的活性与酸性呈正相关, 酸性越高塑料开始热解的温度越低但焦越严重; 通过离子交换和脱铝超稳化处理可有效降低 Y 型分子筛酸强度, 热裂解后提高液相产物收率^[18]。HZSM-5 分子筛作用下, 废塑料聚合物分子主要在沸石酸性位上发生链端裂解, 并且通过磷酸改性和钙改性后分子筛催化能力都得到加强^[19]。介孔分子筛对空间位阻较大的聚合物 (如 PP、PS) 催化活性好^[20], 但孔径大导致抗积炭性能较差^[21]。氧化物催化剂主要包括 SiO₂-Al₂O₃、粉煤灰和碱金属氧化物。SiO₂-Al₂O₃ 表面强酸位是反应的活性中心, 随着催化剂酸性增强, 汽油和柴油收率增加^[22]。粉煤灰是煤燃烧后的最主要固相副产物之一, 研究发现随着粉煤灰与 PP 质量比的增加, 液体产物收率下降, 气体产物收率增加, 产物趋向于轻质化^[23]。黏土是一种重要的矿物原料, 由多种水合硅酸盐和一定量的氧化铝、碱金属氧化物和碱土金属氧化物组成。黏土催化剂的酸性温和, 在进行催化裂解反应时, 可防止过度裂解, 生成更多的液态烃。过渡金属负载型催化剂在废塑料催化裂解研究中也有使用, 所用过渡金属催化剂可分为重整催化剂和加氢裂解催化剂, 两者作用相似, 但加氢裂解催化剂需在高压 H₂ 条件下进行反应。

2.5 反应器类型

反应器的类型对塑料和催化剂的混合、停留时间、传热和反应效率有重要影响, 从而达到最终的期望产品。塑料裂解反应器按结构类型主要可分为固定床反应器和流化床反应器两类。固定床反应器都通过外部加热对塑料进行热解, 这种反应器操作简单灵活。但是由于物料在反应器中停留时间较长, 在受热不均的情况下会产生炭化现象, 影响液相产物产率。任冬梅等^[24]研发了一

种废塑料裂解制取燃料油的新型固定床搅拌工业装置。对于流化床反应器, 它可以很好的解决固定床反应器所存传热不均、催化剂失活等问题, 并在中式装置上得到了广泛应用。汉堡大学 Predel 等^[25]采用半工业化流化床反应器研究了混合废塑料裂解特性。流化载体采用直径 0.3mm-0.5mm 的石英砂, 加料端采用挤塑机进料, 混合塑料被加热到 250℃ 以成熔融态进入反应器。

3 塑料裂解的方式

塑料裂解方式包括热裂解、催化热裂解、热裂解-催化改质和催化热裂解-催化改质四种方式。热裂解法是将塑料置于热解反应器中并在无氧或少氧的条件下加热, 使 C-C 键和 C-H 键断裂致使大分子量的有机物转化成不同小分子烃类混合物。催化热裂解法是将催化剂和塑料垃圾混合后置于热解反应器中加热, 使用的催化剂通常为固体酸类催化剂。赵书伟等^[26]用自制的催化剂对聚乙烯进行裂解, 发现添加催化剂后液体收率上升 3.6%。热裂解-催化改制法首先将塑料置于裂解炉中在无氧或缺氧的状态下裂解形成气态产物, 然后将其通入催化床反应器与催化剂反应。Escola 等^[27]研究了 400℃, Ni/Beta 催化剂对 LDPE 热裂解气的影响, 发现催化改质产物中异构烷烃高达 39.5%, 芳香烃为 20.5%, 环烷烃为 5.9%。催化热裂解-催化改质法与热裂解-催化改制法极为相似, 不同在于该方法在热裂解反应中添加催化剂, 加快热裂解反应速度, 提高热裂解气质量。

4 塑料裂解的工业化现状

国内外塑料裂解的工业化已有很多成熟的技术。国外塑料热解工业化起步较早, 方法也多种多样。德国的 Veba 法中进料为渣油、褐煤和废塑料混合物, 反应产物包括 C₁-C₄ 气态烃、C₅ 以上烷烃、环烷烃和芳烃^[28]。英国的 BP 法采用硫化床反应器以沙子为流化介质对废塑料进行裂解处理^[29]。BP 法的产品中烯烃分布类似于裂解石油得到的烯烃分布, 该方法已于 1997 年实现工业化。日本的富士回收法是富士回收公司、北开试以及 Mobil 公司拥有的三种技术的组合。日本三菱工业株式会社设计了一套含氯废塑料的优化方法, 其目的是高效率地捕捉含氯塑料裂解产生的氯化物, 获得可被有效利用、不含氯的油状生成物。

国内废塑料裂解技术也日益成熟, 并工业化程度较高。南京理工大学设计了一套废塑料裂解装置, 热裂解气先进入塔吸收突出热裂解产生的 HCl, 然后进入催化床在催化剂的作用下催化改质, 最后通过冷凝、分馏得到汽、柴油。青岛科技大学研发出了废旧轮胎裂解成套技术及装备废塑料混合物料免分选催化裂解技术, 其中废旧轮胎裂解成套技术及装备已经市场化应用。

5 展望

裂解法是处理废旧塑料的最主要方法之一, 该方法与填埋、焚烧等方法相比于工艺较为复杂, 但该方法可将塑料转化为可回收的燃料。众多学者深入探索了塑料裂解的机理、影响因素和裂解方式, 并在此基础上对这

一过程中的各种影响因素进行了研究。一些学者还对塑料裂解工艺进行了放大,最终成功产业化应用。可见,塑料裂解工艺不仅能够解决“白色污染”这一环境问题,产生的液相油产物还能在一定程度上缓解能源压力,该方法是最合理、最经济、最高效的处理方式。但由于塑料裂解工艺对进料纯度要求较高、反应中传热不均容易结焦和二次污染等问题,目前该工艺的工业化程度还相对较低。因此,如何提高该工艺的工业化程度、改善裂解后产物品质、净化处理热裂解气将成为未来的主要研究热点。

参考文献:

- [1] Plastics Europe, Plastics the Facts 2018, s. l. Available at: Plastics Europe,2018.
- [2] 杨建设. 固体废弃物处理处置与资源化工程 [M]. 北京: 清华大学出版社,2007.
- [3] Cullis C F, Hirschler M M. The combustion of organic polymers[J].1981.
- [4] 羊振明,高忠爱,吴天宝. 固体废物的处理与处置(修改版)[M]. 北京: 高等教育出版社,1993.
- [5] Zhou J. Zhang X. Co-processing of waste polyethylene with vacuum residue in delayed coking process. Preprints, 1998,43(1):194-198.
- [6] 唐教庆. 高分子反应统计动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [7] Leidner J. Plastic waster. Recycling of economic value. Marcel Dekker, 1981, 64.
- [8] Cepeliogullar O, Putun AE. Utilization of two different types of plastic wastes from daily and industrial life. In: Ozdemir C, Sahinkaya S, Kalipci E, Oden MK, editors. ICOEST Cappadocia 2013. Turkey: ICOEST Cappadocia; 2013. p. 1-13.
- [9] Ahmad I, Khan MI, Khan H, Ishaq M, Tariq R, Gul K, et al. Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products. Int J Green Energy 2014; 12: 663-71.
- [10] Bagri R, Williams PT. Catalytic pyrolysis of polyethylene. J Anal Appl Pyrol 2001; 63:29-41.
- [11] Sakata Y, Uddin MA, Muto A. Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-solid acid catalysts. J Anal Appl Pyrol 1999; 51: 135-55.
- [12] Onwudili JA, Insura N, Williams PT. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: effects of temperature and residence time. J Anal Appl Pyrol 2009; 86: 293-303.
- [13] 戴星,王剑秋,钱家戴. 聚乙烯聚丙烯树脂及废料的裂解 [J]. 环境科学,1999,20(5):82-85.
- [14] randes J, M,Abajo I, Valerio D L, et al. Thermodynamic simulation pyrolysis of plastics at elevated temperatures. Ind. Eng. Res,1997, 36(11): 4523-4529.
- [15] 俞东辉. 废旧塑料热裂解技术的研究 [D]. 上海: 华东理工大学,2012.
- [16] A.V. Bridgewater and S.A.Bridge In: bridgewater A.V. and Grassi G., (eds), Biomass Pyrolysis Liquids, upgrading and utilisation. Elsevier Applied Science, London,(1991).
- [17] Ludlow-Palafox C, Chase HA. Microwave-induced pyrolysis of plastic waste. Ind Eng Chem Res 2001; 40: 4749-56.
- [18] Neves I C, Botelho G, Machado A, et al. The effect of acidity behaviour of Y zeolites on the catalytic degradation of polyethylene[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(7): 1541-1547.
- [19] Vasile C, Pakdel H, Mihai B, et al. Thermal and catalytic decomposition of mixed plastics[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2001, 57(2):287-303.
- [20] Aguado J, Serrano DP, San Miguel G, Castro MC, Madrid S. Feedstock recycling of polyethylene in a two-step thermo-catalytic reaction system. J Anal Appl Pyrol 2007; 79: 415-23.
- [21] Serrano D P, Aguado J, Escola J M. Catalytic conversion of polystyrene over HMCM-41, HZSM-5 and amorphous SiO₂-Al₂O₃: comparison with thermal cracking[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2000, 25(2):181-189.
- [22] 李稳宏,李迺红. 废塑料降解工艺过程催化剂的应用研究 [J]. 石油化工,2000,29(5):344-347.
- [23] 刘焕志,陈鸿伟,张郑磊,等. 粉煤灰催化热裂解聚丙烯废塑料 [J]. 化工环保,2010(04):65-68.
- [24] 任冬梅,齐美荣. 废塑料裂解制取燃料油的新型工业装置 [J]. 齐鲁石油化工,2005(03):11-15+5.
- [25] Predel M, Kaminsky W. Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidised-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 70(3):373-385.
- [26] 赵书伟,丁明洁,等. 废旧聚乙烯催化裂解制取燃油的研究 [J]. 中国资源综合利用,2005,00(03):13-15.
- [27] Escola J M, Aguado J, Serrano D P, et al. Conversion of Polyethylene into Transportation Fuels by the Combination of Thermal Cracking and Catalytic Hydroreforming over Ni-Supported Hierarchical Beta Zeolite[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(6):3187-3195.
- [28] Veba P G. Apparatus for recovery of fuel oils from waste from plastics treatment. Umwelt,1993,23(5):301-302.
- [29] Botom P G. System of thermal decomposition of waste plastics for oil manufacture. Chemical Week, July21,1993.

作者简介:

李晓航(1985-),男,辽宁人,博士,燃煤电站重金属脱除及治理,高分子化合物资源化利用。