

聚乙烯聚丙烯树脂及废料的热解*

冀 星 钱家麟 王剑秋

(石油大学化学学部, 北京昌平 102200 E-mail: jlqian@public.intercom.com.cn)

摘要 研究了聚乙烯聚丙烯树脂及废料的热解过程中, 裂解温度对气相产物的收率及组成、液相产物的收率及汽油馏分、柴油馏分、重油馏分的分布, 热解残碳收率的影响。将树脂与废料的热解产物及收率进行对比, 结果显示: 同一热解温度下, 树脂与废料热解的液相产物组成及收率基本相同; 树脂在 400 ~ 500 °C 热解, 液相产物的收率在 90% ~ 94% 之间, 无显著区别。

关键词 聚乙烯, 聚丙烯, 热解, 热解温度。

The Pyrolysis of Polyethylene Polypropene and Its Wastes*

Ji Xing Qian Jialin Wang Jianqiu

(Department of Chemical Engineering, Petroleum University, Chang Ping Beijing 102200, China)

E-mail: jlqian@public.intercom.com.cn

Abstract The relationship between pyrolysis temperature and the productive rate of gaseous fraction, liquid fraction and residual carbon, the components in gas fraction, the distribution of gasoline, diesel and heavy oil in liquid fraction is investigated. The result shows that the productive rate of liquid fraction from resin and wastes is almost the same at the same pyrolysis temperature, there is no significant difference in the productive rate of the liquid fraction from resin at the pyrolysis temperature from 400 to 500 °C, which is between 90% (wt) and 94% (wt).

Keywords polyethylene, polypropene, pyrolysis, pyrolysis temperature.

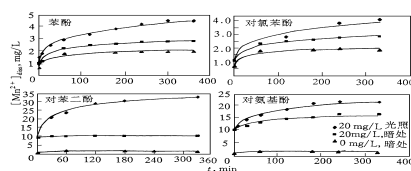
聚乙烯 (polyethylene, PE)、聚丙烯 (polypropene, PP) 是 2 种用途最广的通用热塑性塑料^[1], 因此, 二者在废塑料垃圾中也占有很大的比重。为消除废塑料垃圾, 可采用热解-催化改质(二段法)工艺将废塑料制成油品, 但由于二段法中对热解段研究较少, 树脂与废塑料的裂解产物及组成, 原料的分解速度、裂解温度的选择缺乏详细的数据, 从而, 使得二段法生产不稳定, 产品质量难于控制。本文通过研究热解条件对产物收率与组成的影响, 发现同一裂解温度, 树脂与废塑料热解的液相产物组成及收率基本相同; 而树脂在 400 ~ 500 °C 液相产物的收率无显著区别, 并探讨了裂解机理。

1 试验

1.1 仪器

热解釜、冷凝器、观测窗、排水集气瓶、控温

仪(以上仪器均为自制), 仪器流程如图 1。



1. 高纯氮
2. 热解釜
3. 加热电源与控温仪
4. 热电偶
5. 油品接收器
6. 冷却器
7. 反应观测窗
8. 排水集气装置
9. 液体接收计量装置

图 1 热解装置与流程

1.2 药品

高密度聚乙烯(燕山石化公司化工一厂、重均分子 111401), 全同立构聚丙烯(燕山石化公

* 国家自然科学基金项目(Project Supported by the National Natural Science Foundation of China): 29674017

冀星: 男, 25 岁, 博士, 主要从事废塑料裂解制取车用油技术研究。现在北京复兴路 3 号中国工程院研究室工作。
收稿日期: 1999-01-25

司化工二厂、重均分子 280499), 聚乙烯地膜(垃圾), 聚丙烯编织袋(垃圾), 高纯氮。

1.3 实验过程

- (1) 通入高纯氮气(流量: 100ml/min)吹扫 10min, 除去反应器与管路中的空气, 避免热解过程中原料的氧化反应。
- (2) 关掉氮气, 通过取气孔将集气瓶中的氮气放空, 调节液面位置, 使之与出水口水平。
- (3) 加热观察, 记录反应时间。
- (4) 反应结束, 计量收集器中水的体积, 分析气体组成, 对液体产物进行模拟蒸馏。

2 结果与讨论

2.1 热解温度对液体收率与组成的影响

由表 1 可以看出: 温度升高, 液相产物收率略有降低, 在 90% ~ 94% 之间, 无显著差别; 同一裂解温度, 树脂与废料的热解的液相产物组成及收率基本同相; 汽油馏份及柴油馏份在液相产物中所占的比例随温度升高而增加; PE, 汽油馏份在 21% ~ 26% 之间, 柴油馏份在 28% ~ 36% 之间; PP, 汽油馏份在 40% ~ 44% 之间, 柴油馏份在 24% ~ 29% 之间; 重油馏份在液相产物中所占的比例随温度升高而减少; PE, 重油在 38% ~ 51% 之间; PP, 重油为 26% ~ 36%; 重油馏份中终馏点时最高碳数随裂解温度的升高而降低; 重油馏份在液相产物中所占的比例较高。因此, 需对热解油品进行催化裂解以使油品轻质化, 同一裂解温度下, PP 裂解液相产物中轻组分的含量较 PE 多, PE 液相产物终馏点时最高碳数较 PP 高, 这可能与 PE 裂解反应的活化能较 PP 高有关。对 PE 裂解温度低于 440 或对 PP 裂解温度低于 400 , 二者只能产生少于 1% 的气体及粘度极高的蜡状物, 其性质及应用有待进一步研究。有报道裂解温度低于 500 , 发生分解不完全^[2], 本研究未见类似结果, 估计温度测量装置有差异。

2.2 热解温度对气体收率与组成的影响

由表 2 可知, 对 PE、PP 而言, 气体收率随温度升高而增加, 裂解气体中, 氢气、甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯含量随温度升高而增加, 碳

表 1 热解温度对液体收率与组成的关系

树脂	热解温度/ 度/	液体收率/ 率/ %	汽油馏份/ 份/ %	柴油馏份/ 份/ %	重油 / %	最高 碳数
HDPE ¹⁾	500	90.54	26	36	38	44
HDPE	480	91.08	25	34	41	46
地膜	460	90.60	21	30	49	46
HDPE	460	93.34	24	33	43	46
HDPE	440	92.18	21	28	51	48
PP	500	93.91	44	29	36	41
PP	480	94.19	42	28	30	42
PP	460	93.34	42	27	31	44
编织袋	440	91.62	40	25	35	45
PP	440	92.18	41	26	33	45
PP	420	91.42	40	25	35	45
PP	400	91.09	40	24	36	46

1) 高密聚乙烯

数为 4、5 的烃类含量随温度升高而降低, 这是由于烃类发生二次反应, 裂解为低碳数的烃类。裂解气体中重组份含量降低而轻组份含量相对升高, 这与裂解温度对液体产物组成分布影响类似。同一碳数的烯烃含量高于相应的烷烃, 这是因为分子内与分子间自由基转移生成叔自由基, 叔自由基链缩短生成烯烃, 叔自由基发生 β 断裂生成烷烃, 由于对 PE、PP 而言, 链缩短速度高于链转移速度, 因此, 同一裂解温度下, 烯烃含量高于同碳数烷烃; 反丁烯含量高于顺丁烯, 这是由于反丁烯较顺丁烯空间对称性好, 空间排斥作用较小, 分子内能低, 较稳定, 易于生成; 丁烯含量高于异丁烯, 正丁烷含量高于异丁烷, 正戊烷含量高于异戊烷, 这是因为正构烃较异构烃稳定, 生成的异构烃有可能转化为更加稳定的正构烃, 且生成异构烷烃需经过自由基转移过程。

2.3 热解温度对碳渣收率的影响

由表 3 可以看出: ①随裂解温度的升高, 碳渣收率增加, 这与高温脱氢反应加剧有关。②同一裂解温度下, PE 碳渣收率高于 PP, 这可能是由于 PE 中 CH_2 所占比例高于 PP, 而 $-\text{CH}_2$ 自由基较 CH_3-CH_2 自由基易脱氢, 且在 PE 中 C/H 偏高, 易生成焦。③废料较树脂碳渣收率高可归因于塑料制品中含较多的稳定剂、颜料等, 这些物质分解为碳渣。

树脂与废料残碳形态的区别: 树脂裂解产生的碳渣为海绵状固体, 疏松; 废料裂解产生的碳渣颗粒细小、致密、附着力强, 这可能与废料

表 2 热解温度与 PE 气体收率和组成的关系%

气体收率 与组成	HDPE				PP					
	500	480	460	440	500	480	460	440	420	400
气体收率	9.37	8.12	8.03	7.89	8.02	7.39	7.21	6.03	5.78	5.32
氢气	4.85	4.71	4.11	3.24	0.57	0.42	0.39	0.37	0.34	0.30
甲烷	9.89	8.05	7.40	2.34	5.14	4.68	4.34	4.31	3.61	3.29
乙烷	13.82	12.82	10.84	10.44	12.01	9.89	9.59	8.86	6.04	3.86
乙烯	14.18	13.62	11.01	6.20	6.84	2.60	2.45	2.15	2.09	1.69
丙烷	15.48	13.98	12.20	11.81	13.11	10.28	9.72	7.78	6.08	5.23
丙烯	20.38	19.95	18.85	18.63	36.23	31.21	33.50	17.45	17.28	16.00
异丁烷	0.187	0.12	0.13	0.16	0.36	0.4	0.11	0.10	0.09	
正丁烷	4.85	5.38	4.54	4.16	1.31	1.51	1.07	1.33	2.82	2.95
丁烯	4.85	5.47	4.64	4.18	2.44	2.24	2.39	2.38	3.81	4.14
异丁烯	0.746	1.367	2.89	2.26	2.35	2.07	2.20	2.29	2.04	2.23
反丁烯	0.93	1.367	0.88	1.02	0.79	0.86	0.28	0.55	0.88	0.80
顺丁烯	0.56	0.91	0.65	0.77	0.57	0.70	0.20	0.42	0.63	0.66
异戊烷	0.187		0.07	0.22	0.55	0.72	0.26	0.14		
正戊烷	1.679	2.43	5.48	5.09	7.16	10.56	12.31	8.22	5.65	5.29
戊烯	7.28	10.48	13.64	22.70	19.34	18.24	15.64	27.60	19.25	37.82
1,3-丁二烯	0.93	0.75	0.30	0.56	0.58	0.41	0.24	0.64	0.69	0.88

表 3 热解温度与碳渣收率的关系

原料	裂解温度/	碳渣收率/ %
PE	500	0.067
PE	480	0.062
PE	460	0.056
地膜	460	0.44
PE	440	0.042
PP	500	0.055
PP	480	0.047
PP	460	0.035
PP	440	0.019
编织袋	440	0.38
PP	420	0.016
PP	400	0.016

表 4 裂解温度与原料全部裂解所用时间

原料	裂解温度/	时间/ min
PE	500	18
PE	480	23
PE	460	26
地膜	460	30
PE	440	40
PP	500	16
PP	480	21
PP	460	24
PP	440	28
编织袋	440	35
PP	420	42
PP	400	50

含较多的稳定剂等添加剂有关.

2.4 与相继等温气相色谱法裂解(PYGC) 的区别

由表 4 可以看出: 随裂解温度升高, 原料全部裂解所用时间减少. 同一裂解温度, PE 全部裂解所用时间较 PP 多, 这与 PE 裂解的活化能较 PP 大有关. 聚乙烯、聚丙烯的裂解反应为动力学一级反应^[3], 各组份的生成反应为平行一级反应. 根据一级反应的规律, 半衰期与起始浓度无关, 上述裂解时间只是随温度变

化较为明显, 并不呈一级反应规律, 且同一裂解温度, 裂解时间较 PYGC 的时间长得多, 可能是由于熔融物料的热导性能差的缘故, 并且在本实验中二次反应明显. 这使得同一裂解温度下, 本实验所得油品较 PYGC 所得油品偏轻, 有较多异构化产物, PYGC 所得产物为一次裂解产物. 同一裂解温度下, 废料较树脂全部裂解所用的时间短, 这与废料的聚合度降低有关.

2.5 影响实验结果的因素

影响实验结果的因素有升温速率及恒温时间,反应时间包括 t_1 (自开始反应的温度到设定的反应温度所需的时间)和 t_2 (设定的反应温度下反应完全所需的时间),其中 t_1 取决于加热装置的升温速率,本实验的加热装置采用PID(积分微分控制),可使 t_1 尽可能小.通过观测反应,裂解温度为 500 ,有 80% 的产物是在 500 时产生,故产品尚有一定的代表性,且接近于工业化固定床装置的反应情况.

2.6 实验结果对生产的指导意义

通过实验可知:在 400 ~ 500 的温度范围内,液体收率在 90% ~ 94% 之间,无明显区别,可以根据催化剂的性能选择合适的裂解温度,以得到合适的空速;熔融塑料的热导性能差,应采取适当的措施,改善塑料的传热;热解温度的差异源于塑料传热性能较差,直径为 1m 的反应釜中心温度为 400 时,则反应器壁的温度约为 600 .废料裂解所产生碳渣的附着力较强,在工业生产中需采取措施强制刮除碳渣.如利用聚乙烯热解制取蜡,则热解温

度不要高于 440 .利用聚丙烯热解制取蜡,则热解温度不要高于 400 .

3 结论

(1) 400 ~ 500 热解聚乙烯、聚丙烯树脂,液体收率无明显区别.

(2) 随着裂解温度升高,PE,PP 裂解产物中气、液二相产物均趋向轻质化.随裂解温度升高,脱氢反应加剧,碳渣产率升高.

(3) 在同一裂解温度下,废料与树脂的液相产物收率无明显区别,而碳渣产率明显偏高.

参 考 文 献

- 1 钱汉英.浅谈塑料行业“九五”科技发展规划和 2010 年规划设想.中国塑料,1995,9(1):1~4
- 2 武云亮.废塑料的裂解利用评述.再生资源利用,1996,5:35~37
- 3 冀星,钱家麟,王剑秋.相继等温气相色谱法研究聚丙烯的热解.石油化工,1999,28(2):82~87

启 示

《环境科学》编辑部的电话号码,于 1999 年 8 月份由原来的 010-62925511-2138 改为 010-62941102.敬告各位同仁,请用新电话号码联系.