



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119032151 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 26

(21) 申请号 202380031087.6

(22) 申请日 2023.03.30

(30) 优先权数据

63/326,687 2022.04.01 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2023/016850 2023.03.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/192446 EN 2023.10.05

(71) 申请人 雪佛龙美国公司

地址 美国

(72) 发明人 H-K · C · 蒂姆肯

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 谭冀

(51) Int.Cl.

C10B 53/07 (2006.01)

C10G 11/18 (2006.01)

C08J 11/04 (2006.01)

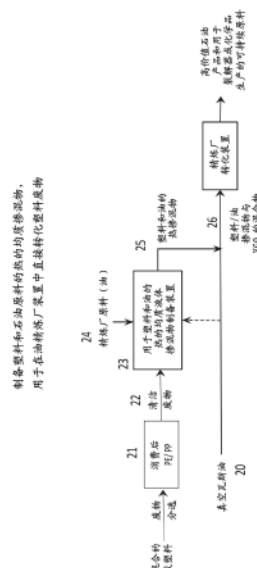
权利要求书2页 说明书11页 附图6页

(54) 发明名称

通过精炼厂加氢裂化装置从塑料废物到聚乙烯和基础油的循环经济

(57) 摘要

提供了一种将废塑料转化为用于聚乙烯聚合的再生物的连续方法。所述方法包括选择含有聚乙烯和/或聚丙烯的废塑料和制备石油和所选塑料的掺混物。所述掺混物中所述塑料的量占所述掺混物的20重量%以下。将所述掺混物送至精炼厂加氢裂化装置。从所述加氢裂化装置回收液化石油气C₃-C₄烯烃/链烷烃混合物和任选的石脑油,并将其送至蒸汽裂解器以制备乙烯。还可以从加氢裂化装置回收重质馏分,并将其送至异构化脱蜡装置以制备基础油。



1. 将废塑料转化为用于聚乙烯聚合的再生物连续的方法,包括:
 - (a) 选择包含聚乙烯和/或聚丙烯的废塑料;
 - (b) 制备石油和所选废塑料的掺混物,其中所述掺混物包含约20重量%或更少的所选废塑料;
 - (c) 将所述掺混物在高于所述掺混物中的所述废塑料的熔点的温度下送至精炼厂加氢裂化装置;
 - (d) 从所述加氢裂化装置回收液化石油气C₃-C₄烯烃/链烷烃混合物;以及
 - (e) 将C₃-C₄混合物送至蒸汽裂解器以制备乙烯。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中还从所述加氢裂化装置回收石脑油料流,并将至少一部分作为进料送至所述蒸汽裂解器以制备乙烯。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中(b)的所述掺混物是废塑料和石油的热均质掺混物。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中(b)的所述掺混物是废塑料和石油的稳定掺混物。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中将所述乙烯聚合为聚乙烯。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中在(a)中选择的废塑料包含来自分类组2、4和/或5的塑料。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中从所述精炼厂加氢裂化装置回收汽油并将其送至汽油掺混池。
8. 根据权利要求2所述的方法,其中将从所述加氢裂化装置回收的一部分石脑油料流在精炼厂进一步加工成清洁的汽油、柴油或喷气燃料。
9. 根据权利要求8所述的方法,其中从精炼厂中的进一步加工回收喷气燃料。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中(c)中送至所述精炼厂加氢裂化装置的所述掺混物的体积流量占送至所述加氢裂化装置的总烃流量的至多100体积%。
11. 根据权利要求1所述的方法,其中(c)中送至所述精炼厂加氢裂化装置的所述掺混物的体积流量占送至所述加氢裂化装置的总烃流量的至多50体积%。
12. 根据权利要求11所述的方法,其中掺混物流量占送至所述加氢裂化装置的总流量的至多25体积%。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中通过将所述废塑料加热到高于所述塑料的熔点并与所述石油混合、并且然后将掺混物冷却到低于所述废塑料的熔点的温度来制备(b)中的石油和所选废塑料的所述掺混物。
14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述掺混物中的石油包含常压瓦斯油、真空瓦斯油(VGO)、常压渣油、石油衍生油、基于石油的材料和/或从精炼厂操作中回收的重质物料。
15. 根据权利要求1所述的方法,其中所述掺混物中的石油包括轻质循环油(LCO)、重质循环油(HCO)、FCC石脑油、汽油、柴油、甲苯和/或源自石油的芳族溶剂。
16. 根据权利要求1所述的方法,其中从所述加氢裂化装置回收重质馏分并将其送至异构化/脱蜡装置。
17. 根据权利要求16所述的方法,其中从所述异构化/脱蜡装置回收基础油。
18. 根据权利要求17所述的方法,其中将回收的基础油送至加氢精制装置。
19. 根据权利要求16所述的方法,其中从所述异构化/脱蜡装置回收石脑油馏分,并且

将至少一部分的石脑油馏分送至蒸汽裂解器以制备乙烯。

20. 将废塑料转化为可用于制备聚乙烯的化学品的方法, 包括:

(a) 选择含有聚乙烯和/或聚丙烯的废塑料;

(b) 制备石油和所选塑料的掺混物, 其中所述掺混物包含约20重量%或更少的所选塑料; 以及

(c) 将所述掺混物送至精炼厂加氢裂化装置。

21. 将废塑料转化为用于基础油制备的再生物连续的方法, 包括:

(a) 选择包含聚乙烯和/或聚丙烯的废塑料;

(b) 制备石油和所选废塑料的掺混物, 其中所述掺混物包含约20重量%或更少的所选废塑料;

(c) 将所述掺混物在高于所述掺混物中的所述塑料的熔点的温度送至精炼厂加氢裂化装置;

(d) 从所述加氢裂化装置回收重质馏分并将所述重质馏分送至精炼厂异构化/脱蜡装置; 以及

(e) 从所述异构化脱蜡装置回收基础油。

22. 根据权利要求21所述的方法, 其中将在(e)中回收的基础油送至加氢精制装置, 并从中回收经过加氢精制的基础油。

23. 将废塑料转化为用于制备较低碳足迹燃料和基础油的再生物的方法, 包括:

(a) 选择含有聚乙烯和/或聚丙烯的废塑料;

(b) 制备石油和所选废塑料的掺混物, 其中所述掺混物包含约20重量%或更少的所选废塑料;

(c) 将所述掺混物在高于所述掺混物中的所述塑料的熔点的温度送至精炼厂加氢裂化装置;

(d) 从所述加氢裂化装置回收重质馏分并将所述重质馏分送至精炼厂异构化/脱蜡装置; 以及

(e) 从所述异构化脱蜡装置回收基础油。

24. 根据权利要求23所述的方法, 其中所述较低碳足迹燃料包括汽油、喷气燃料、柴油和/或船用油。

通过精炼厂加氢裂化装置从塑料废物到聚乙烯和基础油的循环经济

背景技术

[0001] 世界塑料生产的增长极为迅速。根据Plas t icsEurope Market Research Group, 2016年世界塑料产量为3.35亿吨, 2017年为3.48亿吨, 2018年为3.59亿吨, 并且2020年为3.67亿吨。根据麦肯锡公司, 如果按目前的轨迹继续下去, 预计到2030年全球塑料废物将达到每年4.60亿吨。

[0002] 一次性塑料废物已成为一个日益重要的环境问题。目前, 将聚乙烯和聚丙烯废塑料再生为增值化学品和燃料产品的选择似乎不多。当前, 只有少量聚乙烯和聚丙烯通过化学再生法进行再生, 其中将再生和清洁的聚合物粒料在热解装置中热解以制造燃料(石脑油、柴油)、蒸汽裂解器进料或软蜡。而超过80%的绝大部分被焚烧、填埋或丢弃。

[0003] 目前通过热解进行化学再生的方法对塑料行业没有太大影响。目前的热解操作产生的燃料成分(石脑油和柴油系列产品)品质差, 但数量足够小, 以致于可以将这些产品掺混到燃料供应中。然而, 如果要将大量废聚乙烯和聚丙烯再生来解决环境问题, 这种简单的掺混就不能继续下去。热解装置生产的产品品质太差, 以致于无法以大量掺混在运输燃料中。

[0004] 将废塑料转化为烃润滑剂的方法是已知的。例如, 美国专利号3845157公开了废的或原始聚烯烃如乙烯/烯烃共聚物裂解形成气态产物, 再将其进一步加工以生产合成烃润滑剂。美国专利号4642401公开了通过在150-500°C的温度和20-300巴的压力下加热粉碎的聚烯烃废物来生产液态烃。美国专利号5849964公开了一种将废塑料材料解聚成挥发相和液相的方法。挥发相被分离成气相和冷凝物。使用标准精炼技术将液相、冷凝物和气相精炼成液体燃料组分。美国专利号6143940公开了一种将废塑料转化为重质蜡组合物的工序。美国专利号6150577公开了一种将废塑料转化为润滑油的方法。EP0620264公开了一种从废的或原始聚烯烃生产润滑油的方法, 其在流化床中将废料热裂化以形成蜡状产物, 任选地使用加氢处理, 然后催化异构化和分馏以回收润滑油。

[0005] 美国专利申请公开号2021/0130699公开了由再循环的废料制备再生物成分烃(recycle content hydrocarbons)的方法和系统。将再循环废料热解以形成热解油组合物, 然后可以将其至少一部分裂解以形成再生物烯烃组合物。

[0006] 涉及将废塑料转化为润滑油的方法的其它文件包括美国专利号6288296、6774272、6822126、7834226、8088961、8404912和8696994, 和美国专利申请公开号2019/0161683、2016/0362609和2016/0264885。前述专利文件通过引用以其全文并入本文。

[0007] 在全球范围内, 为了节约资源和环境, 对塑料废物的再生(recycling)或升级利用(upcycling)引起了极大的兴趣。由于所收集塑料的不同类型、性质、添加剂和污染物, 塑料废物的机械再生相当有限。通常, 再生的塑料具有降级的品质。通过化学再生得到起始材料或增值化学品已成为一条更令人向往的途径。

[0008] 然而, 为了实现工业上大量的一次性塑料的化学再生, 以减少其对环境的影响, 需要更稳健的方法。经过改进的方法应为废聚乙烯和聚丙烯塑料建立“循环经济”, 其中用过

的废塑料被有效再生收回,作为用于聚合物的起始原料或者增值化学品或燃料。

发明内容

[0009] 提供一种将废塑料转化为用于聚乙烯聚合的再生物(recycle)的连续方法。所述方法包括选择含有聚乙烯和/或聚丙烯的废塑料。然后将这些废塑料与石油原料掺混。得到的掺混物通常是稳定的掺混物和均质混合物(尤其是在低于废塑料的熔点的温度下)。所述掺混物包括约20重量%以下的所选废塑料。然后将掺混物与常规精炼厂进料如VGO一起进料至精炼厂中的加氢裂化装置。

[0010] 将所述方法与油精炼厂结合是本发明方法的一个重要方面,并允许使用聚乙烯等一次性废塑料创立循环经济。因此,将掺混物送至精炼厂加氢裂化装置。掺混物在高于其倾点的温度下传送,以便能够将掺混物泵送到精炼厂加氢裂化装置。在注入加氢裂化装置之前,将掺混物加热到高于塑料的熔点。从加氢裂化装置回收包含 C_3 - C_4 烃的LPG料流和包含 C_5 - C_8 烃的石脑油料流。所述 C_3 - C_4 和石脑油料流可以送至蒸汽裂解器以生产乙烯。还从加氢裂化装置回收重质馏分,并将所述馏分送至异构化/脱蜡装置。从脱蜡装置可以回收品质基础油,然后送往加氢精制装置进一步加工,以产生真正优质的基础油。

[0011] 在另一个实施方案中,可以从异构化/脱蜡装置回收LPG和石脑油(C_5 - C_8)馏分,并将其送至蒸汽裂解器以生产乙烯。

[0012] 精炼厂通常会有自己的烃进料流过精炼厂装置。本发明方法的一个重要方面是不会对精炼厂的操作产生负面影响。精炼厂必须仍生产有价值的化学品和燃料。否则,将所述方法与油精炼厂结合将不是可行的解决方案。因此,必须仔细观察流量体积(flow volume)。

[0013] 进入精炼厂装置的废塑料/石油掺混物的流量体积可以包括进入精炼厂装置的总流量的任何实际或适应的体积百分比。通常,掺混物的流量可以为总流量的多至约100体积%,即掺混物流量就是整个流量,没有精炼厂流量。在一个实施方案中,掺混物的流量是占总流量(即精炼厂流量和混合物流量)的至多约50体积%的量。

[0014] 已经发现,除其他因素外,通过增加精炼厂操作,可以高效且有效地将塑料废物再生,同时还补充精炼厂在制备汽油、喷气燃料、基础油和柴油等较高价值产品方面的操作。而且发现,通过增加精炼厂操作,可以高效且有效地从废塑料生产清洁的乙烯,用于最终的聚乙烯聚合物生产。从再生的塑料到产品品质与原始聚合物相同的聚乙烯产品的整个过程实现了积极的经济效益。本发明方法还可以将废塑料再生以制备优良/优质基础油,同时还制备聚乙烯产品。

附图说明

[0015] 图1描述了目前热解废塑料以生产燃料或蜡的做法。

[0016] 图2描述了制备塑料和石油原料的热的均质液体掺混物的本发明方法,以及如何将掺混物送至精炼厂转化装置。

[0017] 图3详细描述了稳定掺混物的制备过程,以及可以如何将所述稳定的掺混物送至精炼厂转化装置。

[0018] 图4描述了用于废塑料再生的塑料类型分类。

[0019] 图5描述了将制备的掺混物送至精炼厂加氢裂化装置的本发明方法。

[0020] 图6图示了聚乙烯和聚丙烯的热稳定性的热重分析(TGA)。

具体实施方式

[0021] 在本发明方法中,提供了一种将废聚乙烯和/或聚丙烯再生回到原始聚乙烯的方法,其通过组合不同的工业过程建立循环经济。并且在一个实施方案中,由于将所述方法与精炼厂整合,可以获得优质基础油。很大一部分聚乙烯和聚丙烯聚合物用于一次性塑料,并在使用后被丢弃。一次性塑料废物已成为一个日益重要的环境问题。目前,将聚乙烯和聚丙烯废塑料再生为增值化学品和燃料产品的选择似乎不多。当前,只有少量聚乙烯/聚丙烯通过化学再生法进行再生,其中将再生和清洁的聚合物粒料在热解装置中热解以制造燃料(石脑油、柴油)、蒸汽裂解器进料或软蜡。

[0022] 乙烯是生产量最大的石化基础原料。通过蒸汽裂解每年生产数亿吨乙烯。蒸汽裂解器使用气态进料(乙烷、丙烷和/或丁烷)或液体进料(石脑油或瓦斯油)。这是一种非催化裂解方法,是在非常高的温度下运行,最高达850°C。

[0023] 聚乙烯广泛用于各种消费和工业产品。聚乙烯是最常见的塑料,每年生产的聚乙烯树脂超过1亿吨。它的主要用途是包装(塑料袋、塑料膜、土工用膜、包括瓶子在内的容器等)。聚乙烯以三种主要形式生产:高密度聚乙烯(HDPE, $\sim 0.940\text{--}0.965\text{g/cm}^3$)、线性低密度聚乙烯(LLDPE, $\sim 0.915\text{--}0.940\text{g/cm}^3$)和低密度聚乙烯(LDPE, $<0.930\text{g/cm}^3$),具有相同的化学式 $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ 但分子结构不同。HDPE具有低支化度与短侧链,而LDPE具有非常高支化度与长侧链,LLDPE是具有大量短分支的基本线性聚合物,通常由乙烯与短链 α -烯烃共聚制成。

[0024] 低密度聚乙烯(LDPE)在150-300°C和1000-3000个大气压的超高压下通过自由基聚合生产。所述方法使用少量氧气和/或有机过氧化物引发剂来生产平均每个聚合物分子含约4000-40000个碳原子且具有许多分支的聚合物。高密度聚乙烯(HDPE)在相对低压(10-80个大气压)和80-150°C温度下在催化剂存在下制造。典型地使用Ziegler-Natta有机金属催化剂(氯化钛(III)与烷基铝)和Phillips型催化剂(在二氧化硅上的氧化铬(IV)),并且通过采用环管反应器的淤浆方法或通过采用流化床反应器的气相方法进行生产。将氢气与乙烯混合以控制聚合物的链长。线型低密度聚乙烯(LLDPE)的制造条件与HDPE相似,不同之处是乙烯与短链 α -烯烃(1-丁烯或1-己烯)共聚。

[0025] 如今,如上所述,由于再生工作的无效和低效,仅有少部分用过的聚乙烯产品被收集起来用于再生。

[0026] 图1示出了当今工业中通常操作的废塑料热解成燃料或蜡的图。通常,将废塑料分选到一起1。将经过清洁的塑料废物2在热解装置3中转化为废气4和热解油(液体产物)。来自热解装置3的废气4用作操作热解装置的燃料。现场的蒸馏装置将热解油分离以生产石脑油和柴油5产品,这些产品销往燃料市场。重质热解油馏分6被再循环回热解装置3以使燃料收率最大化。将炭7从热解装置3中移出。重质馏分6富含长链线性烃,并且很蜡质(即,冷却至环境温度时形成石蜡)。可以从重质馏分6中分离出蜡并销往蜡市场。

[0027] 然而,本发明方法不会热解废塑料。相反,制备了石油原料和废塑料的稳定掺混物。因此,可以避免热解步骤,这大大节省了能量。

[0028] 在热掺混物制备装置中制备本掺混物,其中操作温度高于塑料的熔点(约150-250°C),以形成塑料和油的热的均质液体掺混物。塑料和油的热的均质液体掺混物可以直接送至精炼厂装置。

[0029] 或者,在稳定掺混物制备装置中制备掺混物,其中以受控的方式将热的均质液体掺混物冷却至环境温度,以允许易于储存和运输。通过使用此方法,可以在远离精炼厂的设施中制备稳定的掺混物,并将其运输到精炼厂装置。然后将稳定的掺混物加热到高于塑料的熔点,以进料至精炼厂转化装置。稳定的掺混物是在基于石油的油中细悬浮的微晶塑料颗粒的物理混合物。所述混合物是稳定的,并且塑料颗粒在长期储存时不会沉淀或聚结。

[0030] 将掺混物加热到高于塑料熔点的温度的含义在使用单一塑料时是清楚的。然而,如果废塑料包含不止一种的废塑料,则超过熔点最高的塑料的熔点。因此,必须超过所有塑料的熔点。同样,如果将掺混物冷却到低于塑料的熔点,则温度必须冷却到低于构成掺混物的所有塑料的熔点。

[0031] 与热解装置相比,这些掺混物制备装置在低得多的温度($\sim 500-600^{\circ}\text{C}$ 对比 $120-250^{\circ}\text{C}$)下操作。因此,与热解等热裂解方法相比,本发明方法在制备由废塑料衍生的精炼厂原料方面是一种远远更加能量高效的方法。

[0032] 使用本发明的废塑料/石油掺混物进一步提高了从废塑料中获得的总烃收率。收率的这种增加是显著的。使用本发明掺混物的烃收率提供可高达98%的烃收率。相反,热解从塑料废物产生大量轻质产物(约10-30重量%),和约5-10重量%的炭。如上所述,这些轻质烃用作操作热解设备的燃料。因此,热解设备的液态烃收率最多为70-80%。

[0033] 当本发明掺混物被送至精炼厂装置如加氢裂化装置时,只产生少量废气。诸如加氢裂化装置的精炼厂装置使用的催化裂化工艺不同于热解中使用的热裂解工艺。通过催化工艺,可以最大限度地减少甲烷和乙烷等不需要的轻质副产物的产生。精炼厂装置具有高效的产品分馏,能够高效地利用所有烃产品料流来生产高价值材料。精炼厂共进料将仅产生约2%的废气(H_2 、甲烷、乙烷、乙烯)。C₃和C₄料流被捕获以生产有用的产品如循环聚合物产品,而其他烃料流可以被捕获以生产包括优质基础油在内的品质燃料产品。因此,与热解等热工艺相比,使用本发明的石油/塑料掺混物使从塑料废物获得的烃增加,以及提供更加能量高效的再生工艺。

[0034] 本发明方法通过将石油产品料流掺混的废塑料整合到油精炼厂操作中来大量转化一次性废塑料。所得方法生产用于聚合物的原料(石脑油或用于乙烯裂解器的C₃和C₄)、高品质汽油、喷气燃料和柴油和/或品质基础油。

[0035] 一般来说,本发明方法为聚乙烯工厂提供了循环经济。聚乙烯是通过纯乙烯聚合生产的。清洁的乙烯可以用蒸汽裂解器制造。可以将石脑油或C₃或C₄料流送至蒸汽裂解器。然后使乙烯聚合生成聚乙烯。

[0036] 通过增加精炼厂操作,将废塑料提质为较高价值产品(汽油、喷气燃料、柴油、和基础油),并生产清洁的乙烯用于最终的聚乙烯聚合物生产,实现了从再生的塑料到聚乙烯产品(产品品质与原始聚合物相同)的整个过程的积极经济效益。而且,通过将本发明的再生方法与油精炼厂操作整合,实现了更加能量高效且有效的方法,同时避免了精炼厂操作的任何问题。

[0037] 精炼厂操作的整合在另一个方面变得非常重要。废塑料含有污染物,如钙、镁、氯

化物、氮、硫、二烯和重质成分,这些产品不能以大量使用而掺混到运输燃料中。已经发现,通过使这些产品通过精炼厂装置,污染物可以在预处理装置中被捕获,使其负面影响减少。燃料成分可以通过使用化学转化方法的适当精炼厂装置进一步提质,在整合方法中生产的最终运输燃料的品质更高并且符合燃料品质要求。所述整合方法将为聚乙烯生产产生更清洁且更纯的乙烯料流。这些大规模的符合规格(on-spec)的生产使再生物塑料的“循环经济”成为可能。

[0038] 进出精炼厂操作的碳是“透明的”,这意味着废塑料中的所有分子不一定最终都进入循环回聚烯烃设备的确切烯烃产品中,但仍被视为“信用”,因为进出精炼厂的净“绿色”碳是正确的。通过这些整合的方法,聚乙烯设备所需的原始进料量显著减少。

[0039] 在一些情况下,将废塑料转化为清洁燃料比利用原始石油原料生产燃料和基础油所需的能量更少。随着废塑料收集和加工的改进,能量效率的增益将继续提高。由废塑料和油的掺混物生产的这种燃料和基础油具有再生物成分且与由纯石油原料制成的相应燃料和基础油相比碳足迹更低。本发明方法可以利用废塑料生产出含有再生物成分且较低CO₂(较低碳)足迹的清洁汽油、喷气燃料、柴油、和基础油。

[0040] 图2示出了制备塑料和石油原料的热均质掺混物的方法,所述掺混物在本发明方法中用于直接注入加氢裂化装置,其中在热掺混物制备装置中制备塑料和油的热均质液体掺混物。掺混物中塑料成分的优选范围为约1-20重量%。如果使用高分子量聚丙烯(平均分子量为250,000或更大)废塑料或高密度聚乙烯(密度高于0.93g/cc)作为主要废塑料,例如至少50重量%,则掺混物中使用的废塑料的量更优选为约10重量%。原因是掺混物的倾点和粘度会高。

[0041] 热的均质液体掺混物制备的优选条件包括将塑料加热至高于塑料的熔点,同时与石油原料剧烈混合。优选的方法条件包括加热至250-550°F的温度,在最终加热温度下的停留时间为5-240分钟,以及0-10psig大气压力。这可以在开放气氛中进行,以及优选在无氧的惰性气氛下进行。

[0042] 参照附图的图2,显示了制备热的均质液体掺混物的逐步制备方法。对混合废塑料进行分选,产生包含聚乙烯和/或聚丙烯的消费后废塑料21。废塑料经过清洁22,然后在热掺混物制备装置23中与油24混合。在23中进行混合之后,回收塑料和油的热均质掺混物25。可选地,可以添加过滤装置(未显示)以去除热液体掺混物中存在的任何未溶解的塑料颗粒或任何固体杂质。然后可以将塑料和油的所述热掺混物与精炼厂原料(例如真空瓦斯油(VGO)20)组合,成为塑料/油掺混物和VGO的混合物26,然后可以将其送至精炼厂装置。在本发明方法中,在一个实施方案中的精炼厂装置是加氢裂化装置。

[0043] 图3示出了用于本发明方法的塑料和油的稳定掺混物的制备方法。稳定掺混物在稳定掺混物制备装置中通过两步方法制成。第一步是生产塑料熔体和石油原料的热均质液体掺混物,该步骤与图2中描述的热掺混物制备相同。掺混物中塑料成分的优选范围为约1-20重量%。如果使用高分子量聚丙烯(平均分子量为250,000以上)废塑料或高密度聚乙烯(密度高于0.93g/cc)作为主要废塑料,例如至少50重量%,则掺混物中使用的废塑料的量更优选为约10重量%。原因是掺混物的倾点和粘度会高。

[0044] 热的均质液体掺混物制备的优选条件包括将塑料加热至高于塑料的熔点,同时与石油原料剧烈混合。优选的方法条件包括加热至250-500°F的温度,在最终加热温度下的停

留时间为5-240分钟,以及0-10psig大气压力。这可以在开放气氛中进行,以及优选在无氧的惰性气氛下进行。

[0045] 第二步,将热掺混物冷却至低于塑料的熔点,同时不断与石油原料剧烈混合,然后进一步冷却至更低的温度,优选冷却至环境温度,以产生塑料和油的稳定掺混物。

[0046] 已经发现,稳定掺混物是塑料和石油原料的紧密物理混合物。塑料处于“解聚”状态。塑料在低于其熔点的温度下,特别是在环境温度下,在石油原料中保持固体颗粒的细分散状态。掺混物是稳定的,允许易于储存和运输。在精炼厂,将稳定掺混物在预热器中加热到高于塑料的熔点,以产生塑料和石油的热均质液体掺混物。然后可以将热的液体掺混物作为与常规精炼厂原料一起的共进料送至精炼厂加氢裂化装置。

[0047] 在图3中,显示了稳定掺混物制备的更多细节。稳定掺混物在稳定掺混物制备装置100中通过两步方法制成。如图所示,清洁废物22被传送至稳定掺混物制备装置100。将经过选择的塑料废物22加热并与精炼厂原料油24混合。将塑料废物加热到高于塑料的熔点,以使塑料熔化。在23将石油原料与加热的塑料混合。混合通常非常剧烈。混合和加热条件通常可以包括在约250-500°F范围内的温度下加热,在最终加热温度下的停留时间为5-240分钟。加热和混合可以在开放气氛中或在无氧的惰性气氛下进行。其结果是得到塑料和油的热均质液体掺混物25。可选地,可以添加过滤装置(未显示)以去除存在于热的均质液体掺混物中的任何未溶解的塑料颗粒或任何固体杂质。

[0048] 然后将热掺混物25冷却至低于塑料的熔点,同时继续将塑料与石油原料的混合101。冷却总体上持续,通常直至环境温度,以产生塑料和油的稳定掺混物102。在精炼厂,稳定的掺混物可被送至预热器50,预热器将掺混物加热至高于塑料的熔点,以生成塑料/油掺混物与VGO的混合物26,然后将其送至精炼厂转化装置,例如加氢裂化装置。

[0049] 本发明方法的优选塑料起始材料是主要含有聚乙烯和聚丙烯(塑料再生分类类型2、4和5)的经分选的废塑料。经过预分选的废塑料经过清洗和切碎或制粒,用于进料至掺混物制备装置。图4示出了废塑料再生的塑料类型分类。分类类型2、4和5分别为高密度聚乙烯、低密度聚乙烯和聚丙烯。可以使用聚乙烯和聚丙烯废塑料的任何组合。对于本发明方法来说,至少一些聚乙烯废塑料是优选的。聚苯乙烯(第6类)也可以有限量存在。

[0050] 为了最大限度地减少N、Cl和S等污染物,对废塑料进行适当的分选非常重要。包含聚对苯二甲酸乙二醇酯(塑料再生分类类型1)、聚氯乙烯(塑料再生分类类型3)和其他聚合物(塑料再生分类类型7)的塑料废物需要分选至低于5%,优选低于1%,且最优选低于0.1%。本发明方法可以容忍适量的聚苯乙烯(塑料再生分类类型6)。废聚苯乙烯需要分选至低于20%,优选低于10%,最优选低于5%。

[0051] 废塑料的清洗可以去除钠、钙、镁、铝等金属污染物以及来自其他废物源的非金属污染物。非金属污染物包括来自元素周期表第IV族的污染物,例如二氧化硅;来自第V族的污染物,例如磷和氮化合物;来自第VI族的污染物,例如硫化物;以及来自第VII族的卤化物污染物,例如氟化物、氯化物和碘化物。残留的金属、非金属污染物和卤化物需要去除到低于50ppm,优先低于30ppm,最优先低于5ppm。

[0052] 如果清洗不能充分去除金属、非金属污染物和卤化物杂质,则可以使用单独的保护床来去除金属和非金属污染物。

[0053] 与废塑料掺混的石油一般是用于精炼厂的石油原料。优选石油掺混油与用于精炼

厂的石油原料相同。石油还可以包括任何石油衍生的油或基于石油的材料。在一个实施方案中,石油原料油可以包括常压瓦斯油、真空瓦斯油(VGO)、常压渣油或从其他精炼厂操作中回收的重质物料。在一个实施方案中,与废塑料掺混的石油原料油包括VGO。在一个实施方案中,与废塑料掺混的石油原料油包括轻质循环油(LCO)、重质循环油(HCO)、FCC石脑油、汽油、柴油、甲苯和/或石油衍生的芳烃溶剂。

[0054] 图5示出了本发明整合方法的一个实施方案,其中掺混物被送往加氢裂化装置。图5中与图2和图3相对应的相同数字指的是相同的项目/装置。如图所示,将经选择的废物21清洁22,然后送到掺混物制备装置23,在这里将塑料和精炼厂原料24混合以产生塑料和油的热掺混物25。需要时,可向该掺混物中添加油精炼厂原料,例如真空瓦斯油(VGO) 20。如果塑料/油掺混物仍然是热的(图2中的25),则可以立即将其与共进料油20混合。然而,如果由于储存或运输原因,塑料/油的稳定掺混物需要加热(图3中的102),则通常使用预热器(图3中的预热器50)将掺混物加热到高于塑料熔点的温度,然后再与共进料VGO油混合。然后将这个均质的塑料/油掺混物和VGO油26送至精炼厂中的加氢裂化装置27。在另一个实施方案中,将经加热的掺混物和精炼厂原料油各自直接地但分别地送至加氢裂化装置。

[0055] 精炼厂通常会有自己的烃进料流经精炼厂装置。在这种情况下,如图5所示,烃进料为VGO 20。送至精炼厂装置(这里是加氢裂化装置)的掺混物的流量体积可占送至精炼厂装置的总流量的任何实际或适应的体积%。一般来说,出于实际原因,掺混物的流量可为总流量(即精炼厂流量和掺混物流量)的至多约50体积%。在一个实施方案中,掺混物的流量是总流量的至多约100体积%的量。在另一个实施方案中,掺混物的流量体积是占总流量的至多约25体积%的量。已经发现,约50体积%在其对精炼厂的影响方面而言是一个相当实用的量,同时也提供了优异的结果,并且是一个可以适应的量。避免对精炼厂及其产品产生任何负面影响是重要的。如果最终掺混物(包括塑料/油掺混物和共进料石油)中的塑料量大于最终掺混物的20重量%,则可能会出现精炼厂装置操作困难。最终掺混物是指本发明的塑料/油掺混物 and 任何共进料的石油。塑料/油掺混物可占精炼厂装置进料的至多100体积%,因此可包含整个最终掺混物。

[0056] 可以运行任何合适的加氢裂化操作。加氢裂化器中的催化剂可以选自任何已知的加氢裂化催化剂。加氢裂化条件通常包括温度范围为175°C至485°C、氢气与烃装料的摩尔比为1至100、压力范围为0.5至350巴、以及液时空速(LHSV)范围为0.1至30。在加氢裂化反应器中,较大的分子裂化成较小的分子。加氢裂化催化剂通常含有大孔沸石(如USY)以及精细分散在氧化铝或氧化物载体上的第VI族和第VIII族贱金属(如镍、钴、钼和钨)的各种组合。

[0057] 从加氢裂化装置27回收LPG C₃-C₄料流30、清洁石脑油料流31和重质馏分28。重质馏分28被送往异构化/脱蜡装置29。在加氢裂化反应器内,进料可以首先在加氢处理区或保护层中在加氢处理条件下与加氢处理催化剂接触,以提供经过加氢处理的原料。加氢催化剂通常含有精细地分散在氧化铝或氧化物载体上的第VI族和VIII族贱金属(例如镍、钴、钼和钨)的各种组合。原料在保护层中与加氢处理催化剂接触,可以有效地将原料中的芳烃加氢,并从进料中除去含N和S的化合物,从而保护催化剂体系的加氢异构化催化剂。“有效地将芳烃加氢”是指加氢处理催化剂能够降低原料中的芳烃含量至少约20%。经过加氢处理的原料可通常包含C₁₀₊正构烷烃和轻微支化的异构烷烃,且蜡含量典型地为至少约20%。

[0058] 可用于本发明方法的加氢异构化催化剂典型地含有催化活性的加氢金属。催化活性的加氢金属的存在导致产品的改善,特别是VI和稳定性。典型的催化活性的加氢金属包括铬、钼、镍、钒、钴、钨、锌、铂和钯。金属铂和钯是特别优选的,最特别优选为铂。如果使用铂和/或钯,活性的加氢金属的总量典型地为催化剂总量的0.1重量%至5重量%,通常为0.1重量%至2重量%。此外,加氢异构化催化剂通常含有分散在氧化物载体上的中孔尺寸沸石,例如ZSM-23、ZSM-48、ZSM-35、SSZ-32、SSZ-91。

[0059] 耐火性氧化物载体可选自通常用于催化剂的那些氧化物载体,包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、二氧化钛及其组合。

[0060] 异构化/脱蜡反应器装置29中的条件通常包括约390°F至约800°F(199°C至427°C)范围内的温度。在一个实施方案中,加氢异构化脱蜡条件包括约550°F至约700°F(288°C至371°C)范围内的温度。在另一个实施方案中,温度可以在约590°F至约675°F(310°C至357°C)的范围内。总压力可在约500至约3000psig(0.10至20.68MPa)的范围内,并且典型地在约750至约2500psig(0.69至17.24MPa)的范围内。

[0061] 从异构化/脱蜡装置29中可以回收脱蜡油33,所述油可以用作基础油,还可以将所述油送至加氢精制装置34以制备优质基础油35。在加氢精制装置34中,加氢精制可以在加氢催化剂的存在下进行,如本领域所已知的。用于加氢精制的加氢催化剂可以包括例如在氧化铝载体上的铂、钯或它们的组合。加氢精制可以在约350°F至约650°F(176°C至343°C)范围内的温度和约400psig至约4000psig(2.76至27.58 MPa)范围内的压力下进行。用于生产润滑油的加氢精制描述于例如美国专利号3,852,207中,该专利的公开内容以引用的方式并入本文中。

[0062] 可将LPG料流30和清洁石脑油料流31送至蒸汽裂解器40以制备乙烯36。可以将石脑油料流31全部或部分送至蒸汽裂解器40,因为它还含有清洁汽油、喷气燃料和柴油燃料馏分。也可以将至少一部分的石脑油料流31送至汽油池或提质工艺,以便将燃料馏分提质,尤其是喷气燃料。还可从脱蜡装置29中回收LPG和石脑油32并将其作为原料送至蒸汽裂解器40以制备乙烯36。将乙烯送至乙烯聚合装置41以生产聚乙烯,其经过进一步加工以生产各种聚乙烯产品42以满足消费者的需求。

[0063] 优选蒸汽裂解器和乙烯聚合装置位于精炼厂附近,以便原料(丙烷、丁烷、石脑油或乙烯)能够通过管道输送。对于远离精炼厂的石化工厂,原料可以通过卡车、驳船、轨道车或管道运送。

[0064] 通过本发明的整合方法实现循环经济和有效且高效的再生活动的益处。

[0065] 提供以下实施例以进一步说明了本发明方法及其益处。这些实施例仅用于说明目的,而非限制目的。

[0066] 实施例1:塑料样品和用于掺混物制备的原料的性质

[0067] 购买了四种塑料样品:低密度聚乙烯(LDPE,塑料A),高密度聚乙烯(HDPE,塑料B),平均分子量为~12,000(PP,塑料C)和~250,000(PP,塑料D)的两种聚丙烯样品,其性质总结在表1中。

[0068] 表1:所使用的塑料的性质

[0069]

	LDPE (塑料 A)	HDPE (塑料 B)	PP (塑料 C)	PP (塑料 D)
形式	粒料	粒料	粒料	粒料
熔体指数	25g/10min (190℃/2.16kg)	12g/10min (190℃/2.16kg)	—	12g/10min (230℃/2.16kg)
熔点, ℃	116	125–140	157	160–165
转变温度, ℃	93, 软化	125, 软化	163, 软化	—
密度, g/mL, 25℃	0.925	0.952	0.9	0.9
硬度	—	66	—	100
平均分子量, M_w	—	—	~12,000	~250,000
平均分子量, M_n	—	—	~5,000	~67,000

[0070] 用于与塑料一起制备稳定掺混物的石油原料包括加氢处理的真空瓦斯油 (VGO)、Aromatic 100 溶剂、轻质循环油 (LCO) 和柴油。它们的性质如下表2中所示。Aromatic 100 是一种由基于石油的材料制成的市售芳族溶剂, 主要含有C9-C10二烷基和三烷基苯。

[0071] 表2: 用于掺混物制备的石油原料的性质

[0072]

	加氢处理的 VGO 石油原料#1	Aromatic 100 石油原料#2	LCO 石油原料#3	柴油 石油原料#4
比重	0.897	0.872	0.956	0.811
碳, 重量%	87.84	89.90	90.50	86.4

[0073]

氢, 重量%	12.69	10.10	9.50	14.6
H/C 摩尔比	1.73	1.33	1.26	2.0
溴值	2	—	—	0.1
总 S, ppm	150	0	900	<2
总 N, ppm	273	0	N/A	<0.1
Ni, ppm	<0.6	0	<0.2	<0.2
V, ppm	<0.6	0	<0.2	<0.2
Simdist, ° F				
IBP (0.5%)	462	297	235	536
5 重量%	573	325	405	553
10 重量%	616	327	441	563
30 重量%	706	330	490	601
50 重量%	775	336	541	638
70 重量%	854	344	607	673
90 重量%	962	355	689	702
95 重量%	1008	362	718	709
FBP (99.5%)	1107	376	786	717

[0074] 对塑料A (LDPE) 和塑料C (聚丙烯) 进行了热重分析 (TGA), 以验证塑料材料在远高于熔体制备温度时是热稳定的。图6所示的TGA结果表明LDPE样品在至多800°F时是稳定的, 而聚丙烯样品在至多700°F时是稳定的。

[0075] 实施例2: 从共进料至精炼厂加氢裂化装置的废塑料/油掺混物产生原料C₃-C₄和/或石脑油

[0076] 通过将本发明的塑料/油掺混物 (在有或者没有共进料的情况下) 进料至加氢裂化装置, 将掺混物转化并分馏成多个组分。精炼厂加氢裂化装置生产显著量的清洁的丙烷、丁烷和石脑油料流, 以及用于精炼厂转化装置以及用于聚乙烯生产的其它料流。

[0077] 实施例3: 塑料和石油掺混物的加氢裂化, 用于生产具有再生物成分和低CO₂足迹的燃料和基础油

[0078] 可以将来自加氢裂化器流出物蒸馏塔的汽油、喷气燃料、柴油和重质馏分各自送至相应的掺混池, 掺混成具有再生物成分和低CO₂足迹的成品汽油、喷气燃料、柴油或船用油。部分的重质馏分可以在异构化/脱蜡装置中进一步加工, 以生产具有再生物成分和较低CO₂足迹的基础油或白油 (图5)。

[0079] 实施例4: 将再生物C₃-C₄和/或石脑油进料至蒸汽裂解器以生产乙烯, 然后生产聚乙烯树脂和聚乙烯消费产品, 以及生产基础油

[0080] 按照实施例2, 通过将塑料/油掺混物共进料到加氢裂化装置中而产生的丙烷、丁

烷和石脑油料流作为良好的原料共进料到蒸汽裂解器以生产具有再生物成分的乙烯。至少一部分(如果不是全部的话)的料流可以被进料至蒸汽裂解器。可在聚合装置中加工乙烯,以生产含有一些由再生的聚乙烯/聚丙烯衍生的材料的聚乙烯树脂,而新生产的聚乙烯的品质与完全由原始石油资源制成的原始聚乙烯没有区别。然后可以对具有再生材料的聚乙烯树脂进行进一步加工,以生产各种聚乙烯产品,从而满足消费产品的需求。这些聚乙烯消费产品现在包含了化学再生的循环聚合物,而聚乙烯消费产品的品质与完全由原始聚乙烯聚合物制成的产品没有区别。这些化学再生的聚合物产品不同于机械再生的聚合物产品,后者的品质不如由原始聚合物制成的聚合物产品(图5)。

[0081] 还可以将来自加氢裂化装置的重质馏分送至异构化/脱蜡装置。从所述装置中可以回收脱蜡油或基础油,可以将其进一步送至加氢精制装置,以制备优质基础油或白油(图5)。

[0082] 如本公开中所用,词语“包括”或“包含”旨在作为开放式过渡用语,意味着包含指定的要素,但不一定排除其他未指定的要素。短语“基本上由…组成”旨在表示排除对于该组合物具有任何显著意义的其他要素。短语“由…组成”旨在作为过渡用语,表示排除除了所列举的要素之外的所有要素,例外是微痕量的杂质。

[0083] 本文引用的所有专利和出版物均在与本文不相抵触的范围内以引用的方式并入本文。应当理解,上述实施方案的一些上述结构、功能和操作对于实践本发明来说不是必要的,而仅仅为了示例性实施方案的完整性而被包括在说明书中。此外,应当理解,上述引用的专利和出版物中阐述的特定结构、功能和操作可以与本发明结合实践,但它们对于本发明的实践而言并非必不可少。因此,应当理解,本发明可以以具体描述以外的方式实施,而不会真正脱离由所附权利要求所定义的本发明的精神和范围。

热解废塑料成燃料或蜡

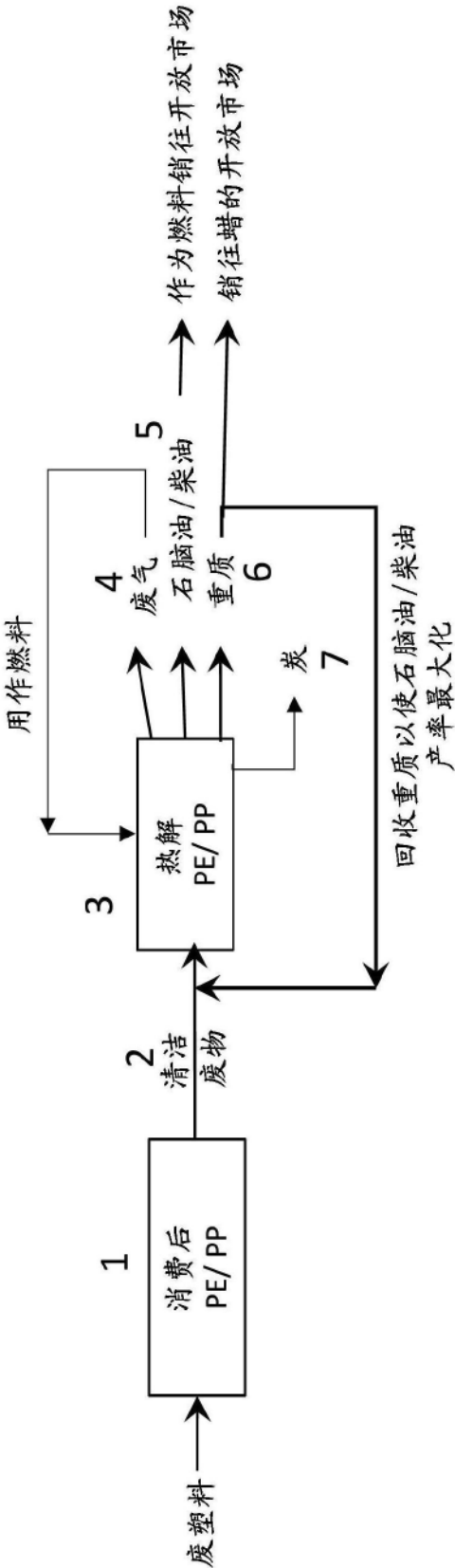


图1 (基础例)

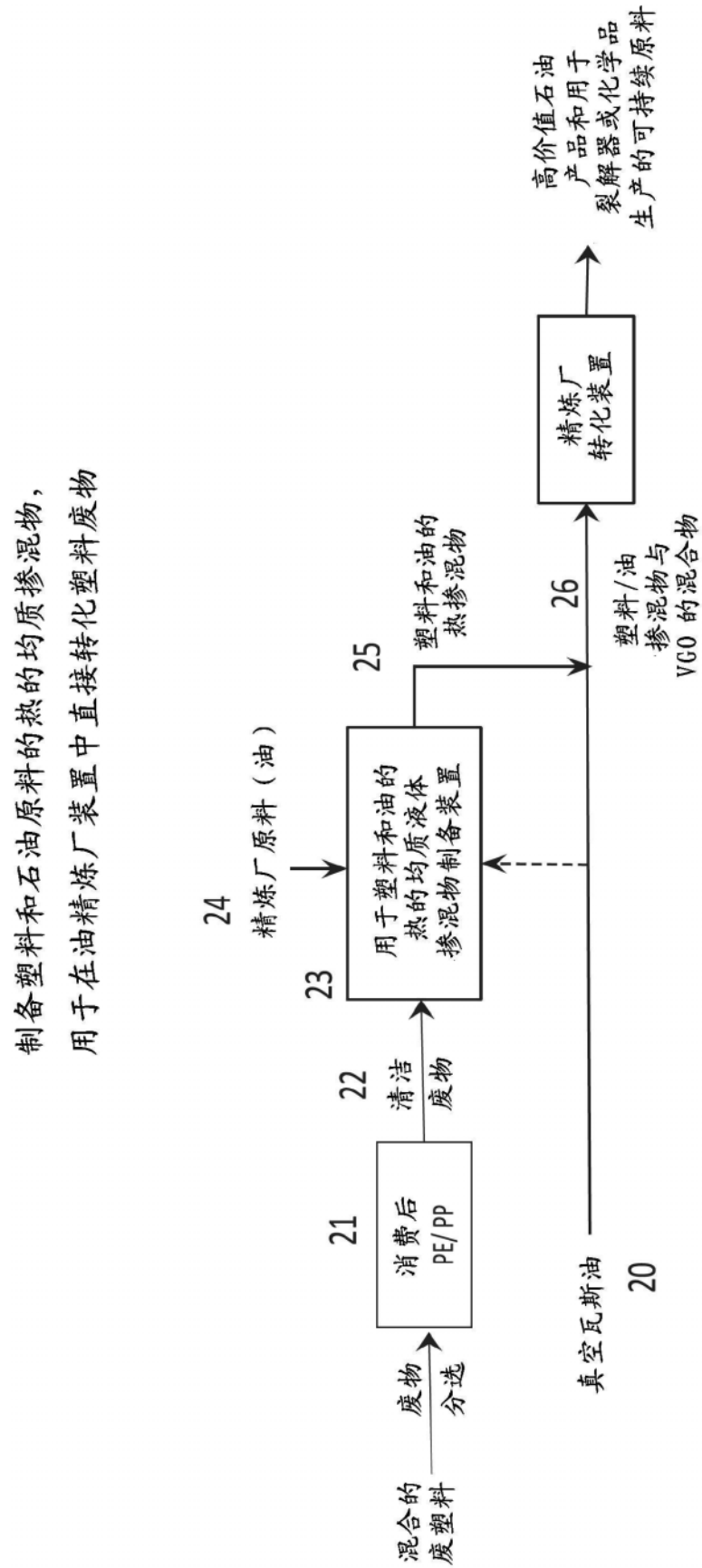


图2

制备塑料与石油原料的稳定掺混物，
用于在油精炼厂装置中直接转化塑料废物

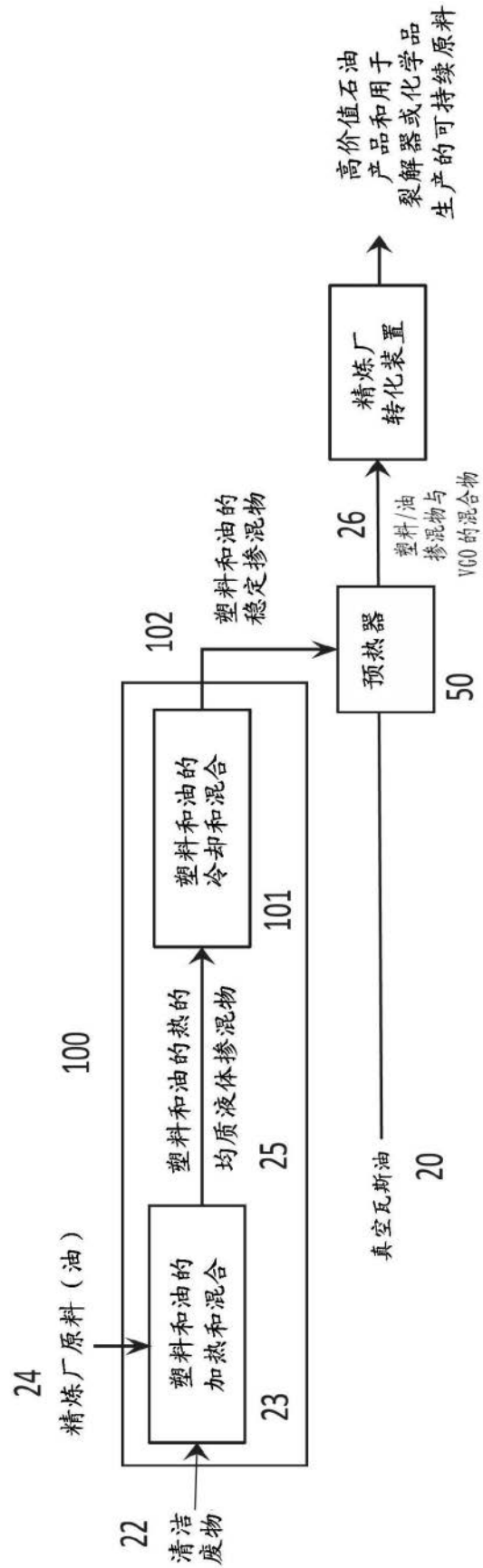


图3

用于废塑料再生的塑料类型分类



图4

通过将塑料/油掺混物共进料至油精炼厂 HCR 装置
从塑料废物到聚乙烯和基础油的循环经济

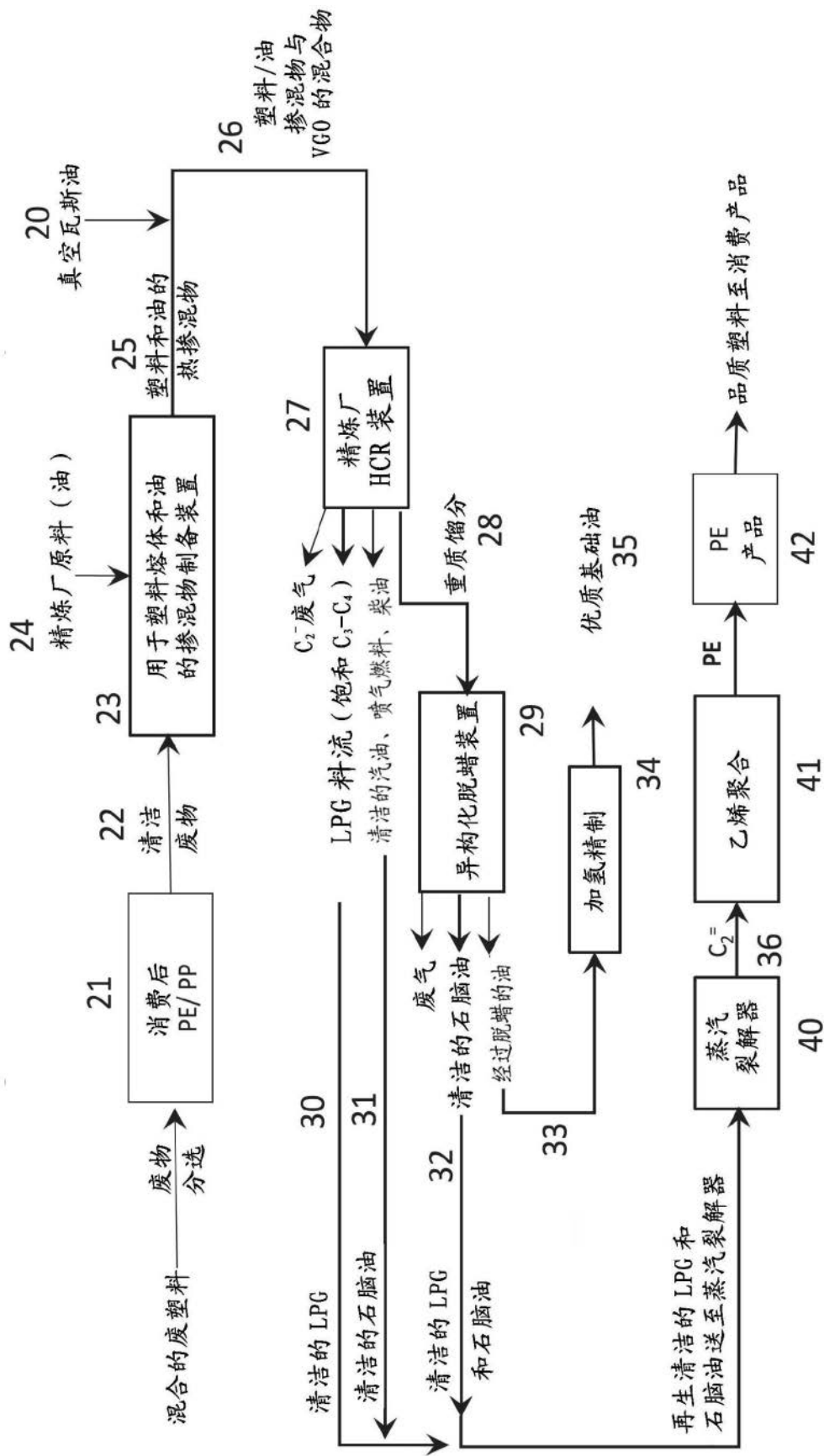


图5

通过热重分析获得的聚乙烯和聚丙烯的热稳定性

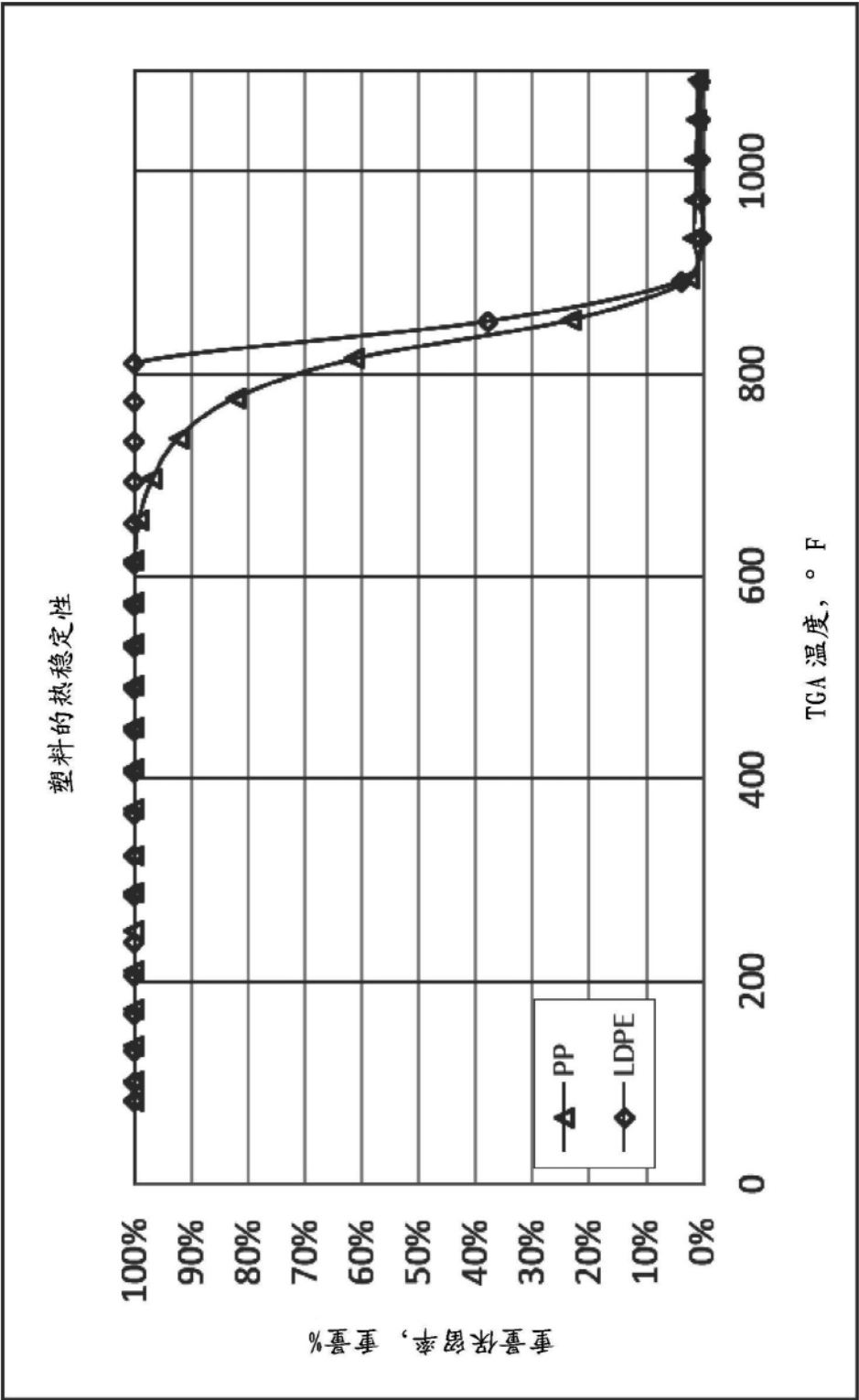


图6