

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C10G 1/00

C10G 1/10



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95195455.5

[43]公开日 1997年9月17日

[11] 公开号 CN 1159821A

[22]申请日 95.10.2

[30]优先权

[32]94.10.4 [33]DE[31]P4435238.7

[86]国际申请 PCT/EP95/03901 95.10.2

[87]国际公布 WO96/10619 德 96.4.11

[85]进入国家阶段日期 97.4.3

[71]申请人 维巴石油有限公司

地址 联邦德国盖尔森基兴

[72]发明人 R·霍林豪斯 K·尼曼

C·斯特雷克

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

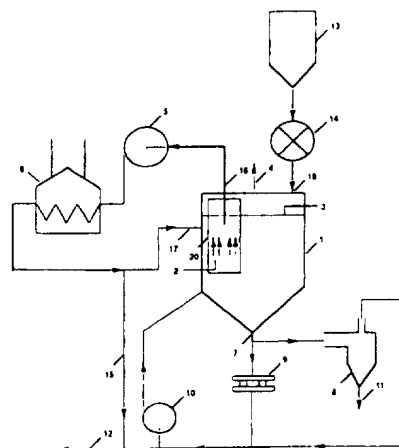
代理人 林蕴和

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 6 页

[54]发明名称 从废旧塑料中获得化学原料和燃料组分的方法

[57]摘要

本发明涉及根据专利申请 P4311034.7 从废旧塑料中获得化学原料和/或液态燃料组分的方法。至少将一部分按这种方法制得的解聚物与煤一起进行焦化，进行热能利用或用作高炉中的还原剂。另外，还可将其用作沥青和含沥青产物的添加剂。



(BJ)第 1456 号

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种按照专利申请 P4311034.7 从废旧塑料中获得化学原料和/或液态燃料组分的方法，其特征在于，至少将一部分解聚物与煤一起进行焦化。

5     2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，按 1:200 至 1:10，优选的为 1:50 至 1:20 比例使用解聚物和煤。

3. 如专利申请 P4311034.7 所述的方法，其特征在于，至少对一部分解聚物进行热能利用。

10    4. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于，通过将解聚物用作发电厂和水泥厂中的燃料，进行热能利用。

5. 如专利申请 P4311034.7 所述的方法，其特征在于，至少将一部分解聚物用作高炉过程中的还原剂。

6. 如上述权利要求中至少一项所述的方法，其特征在于，在 200 °C 以上温度时使用可泵送的解聚物，或冷却后使用磨碎或粉碎的固体解聚物。

15    7. 按专利申请 P4311034.7 要求保护的方法制造的解聚物作为燃烧装置、发电厂和水泥厂中燃料；高炉工艺中的还原剂和煤焦化时的粘结性添加剂的应用。

8. 按专利申请 P4311034.7 要求保护的方法制造的解聚物作为沥青和含沥青产物中添加剂的应用。

20    9. 如权利要求 8 所述的应用，其特征在于，每 100 重量份沥青中添加 1 - 20 重量份，较好的为 5 - 15 重量份的解聚物。

10. 如权利要求 7 - 9 中任一项所述的方法，其特征在于，使用至少已清除大部分较大无机固体颗粒的解聚物。

# 说明书

## 从废旧塑料中获得化学原料和燃料组分的方法

5 本发明涉及根据专利申请 P4311034.7 从废旧塑料中获得化学原料和/或液态燃料组分的方法以及用这种方法制得的解聚物的应用。

10 专利申请 P4311034.7 的主题是一种方法，在该方法中在高温、可能加入一个液态辅助相、一种溶剂或溶剂混合物的条件下解聚废旧塑料，然后将生成的气态和可冷凝的解聚物(冷凝物)以及一个含有解聚物的可泵送的粘性液相(解聚物)进行分流，并对冷凝物和解聚物分别进行处理。在该方法中通过选择工艺参数可以产生尽可能多的冷凝物。

解聚反应的产物主要分为三个主要物流：

15 (1)以使用的塑料混合物为基准，15-85 % (重量)的解聚物 (Depolymerisat)，按照各自的组成和要求，将上述解聚物分成可进行液相加氢，加氢气化、低温炼焦(热解)和/或其它流程和应用的物流。

这里主要涉及沸点 $>480^{\circ}\text{C}$ 的重烃，这些重烃都含有随同旧和废塑料一起进入流程的惰性材料，如铝箔、颜料、填料、玻璃纤维。

20 (2)以使用的塑料混合物为基准，10-80 % (重量)，最好为20-50 % (重量)的沸点为 $25-520^{\circ}\text{C}$ 的冷凝物，它可含约1000ppm的有机氯。

该冷凝物例如通过在固定排列的市售 Co-Mo 或 Ni-Mo 催化剂上进行的加氢处理转化为高级合成原油或直接作为含烃基本物质送入耐氯化工过程或常规精炼过程。

25 (3)以使用的塑料混合物为基准，约5-20 % (重量)的气体，除甲烷、乙烷、丙烷和丁烷以外，这种气体还含有主要为氯化氢的气态卤化氢以及易挥发的含氯烃化合物。

氯化氢可以用水从气流中洗出，得到30 % 盐酸水溶液。经在液相加氢反应或在一个加氢处理器中加氢可从有机结合的氯中释放出剩余气体，上述剩余气体可送炼油厂气的处理工段。

30 从原料回收利用的意义上讲，各个物流，特别是冷凝物在随后的进一步处理中可用作乙烯装置中生产乙烯的原料。

本发明方法的一个优点在于废旧塑料中的无机次要成份浓缩在液相中，而不含这种成份的冷凝物可用成本较低的方法进一步处理。特别是通过对工艺参数如温度和停留时间的优化调节，一方面可以产生相对较多的冷凝物组分，另一方面可以本方法条件下使液相中的粘性解聚物仍可泵送。作为有效的近似方法是，在一个适中的停留时间下将温度升高 $10^{\circ}\text{C}$ ，转化为挥发性相的产物得率可提高50 % 以上。图6表示了停留时间与二个典型的温度间的依存关系。

本发明方法优选的解聚温度范围在 150-470 °C 之间，最好在 250-450 °C 之间。停留时间为 0.1-20 小时，1-10 小时的停留时间一般足够了。在本发明方法中压力是一个不很重要的数值。这样可以在低压下较好地实施本方法，例如当由于工艺条件的原因必须提取挥发性组分时。虽然在相对高的压力也是可行的，但是这需要更高的设备成本。压力一般可以在 0.01-300 巴之间，最好在 0.1-100 巴之间。本方法最好在常压或略高些如 2 巴左右的压力下进行，因此就大大降低了设备成本。为了尽可能完全干馏解聚物，并为了进一步增加冷凝物组分，本发明方法最好在约 0.2 巴的低压下进行。

解聚反应可以在一个常规反应器，如一个搅拌槽反应器中进行，上述反应器已设定了相应的工艺参数，如压力和温度。合适的反应器描述于还未公开的德国专利申请 P4417721.6 和 P4428355.5 中。为了防止过热，最好将反应器中的物料输送到一个与反应器相连接的循环系统中。在一个优选的实施方式中，所述的循环系统包括炉/热交换器和一个高功率的泵。本发明方法的一个优点是借助于通过外部炉/热交换器的高速循环流动，一方面可以减少(gering bleiben)循环系统中物料不可避免的温度升高，另一方面炉/热交换器中的良好传输比(Uebertragungsverhältnisse)可以使反应器壁保持适中的温度。这样可以进一步避免局部过热和控制不了的分解和结焦。因此，两样应该非常小心地加热反应器中的物料。

最好用高功率的循环泵产生高速环流。当然和其它容易损坏的循环系统元件一样，它也有容易被腐蚀的缺点。

为了防止腐蚀，可以在进入排出管之前让排入循环系统的反应器物料通过一个安装在反应器中的上升通道，以较快的沉淀速度分离出较粗的固体颗粒。

安装反应器，将循环排出装置(循环系统)设置在主要为液态反应器物料的上升通道中。通过适当地控制上升速度(主要由上升通道的尺寸和循环流的大小决定)，可以使沉淀速度较快的腐蚀性的颗粒从循环流中分离出。在一个特别的实施方式中，在反应器内构成一个管形上升通道，该上升通道基本上是垂直安装在反应器中(参见图 1)。

在另一个优选的实施方式中不用管子，而用一个隔板划分反应器同样也可以形成这种上升通道(参见图 2)。

所述的管子或隔板不与反应器顶部相连接，但超过装料高度。所述管子或隔板与反应器底部的距离应使得反应器中物料不受阻碍地流入所述的上升通道，而不形成较大的涡流。

固体和应进一步加以处理的大量解聚物一起从反应器的底部排出。为了尽可能地将沉淀的惰性物质从反应器中完全排出，最好将解聚物的排出装置安装在反应器的下部区，特别是反应器的底部。

为了进一步确保尽可能完全地排出惰性物质，最好使反应器的底部区形成向

下的锥形(如圆锥形), 或在一个优选的实施方式中将反应器的底部锥形尖制成圆锥形套筒。

图 1 表示这样一个示意性的装置。用气密性的密封配料装置(14)(如气动通路)将废旧塑料从储料装置(13)经加料装置(18)加入在反应器(1)中。例如, 配料叶轮  
5 闸门非常适用作这种配料装置。解聚物和所含的惰性物质可通过反应器底部的装置(7)排出。塑料的加入和解聚物的排出最好连续进行, 这样能使反应器中的物料保持一定的装料高度(3)。通过装置(4)将产生的气体和可冷凝的产物从反应器的顶部区排出。为了能在炉/热交换器(6)中小心地加热反应器中的物料, 用泵(5)将反应器物料从排出管(16)送入循环系统, 再通过流入口(17)循环到反应器(1)中。  
10 将管道(20)垂直安装在反应器(1)中, 所述的管道构成反应器循环流的上升通道(2)。

从反应器中排出的解聚物流为循环流的 10-40 分之一。例如可将这种解聚物流送入湿磨机(9)中, 以便将其中所含的惰性组分研磨至适于进一步处理的粒度。但是也可将解聚物输送到另一个分离装置(8)中, 这种分离装置可更彻底地分离惰性  
15 组分。合适的分离装置例如是水旋流分离器或倾析器。分离出惰性物质(11), 并加以回收利用。或者也可用泵(10)将一部分流过湿磨机或分离装置的解聚物再返回到反应器中。其余部分可进行进一步处理(如液相加氢、低温炼焦或气化)(12)。一部分解聚物通过管道(15)直接从循环系统中排出, 并进行进一步的处理。

图 2 表示一个构造与图 1 相似的反应器, 其不同之处是不用一根管道, 而用一部分反应器形成上升通道, 这一部分反应器是用一个隔板与反应器的其余部分分  
20 开。

在加入从家庭收集物中获得的废旧塑料时, 由分离装置(8)分离得到的惰性组分(11)主要由铝组成。这种铝可以送去回收利用。另外, 铝的分离和回收利用也提供了充分利用复合包装材料的可能性。这种利用可与塑料包装材料的利用同时  
25 进行。这样做的优点是无需对复合包装材料进行分离。复合包装材料一般由与塑料和/或铝箔复合的纸或硬板纸构成。在反应器中塑料成分被液化, 纸或硬板纸被分解成原纤维。由于不易沉降, 这种原纤维留在液体中。铝可进一步分离出。解聚后, 对塑料和纸进行原料利用。

图 3 表示包括两个容器的解聚装置, 所述的两个容器可以在不同的温度条件下工作。例如, 第一个解聚容器(28)装有搅拌器(33), 这种搅拌器能将从闸门(31)中送入的废旧塑料迅速地混入已有的热的解聚物中。后接的第二个解聚容器(1)相当于图 1 中的反应器。因此, 用于小心(schonend)加热的循环系统中固体很少, 所述的循环系统主要由泵(5)和炉/热交换器(6)组成。将含有固体组分的解聚物从  
30 反应器底部排出。在容器(1)的排出装置(7)中, 固体/液体的比例为 1:1-1:1000。

35 排出装置(7)最好与一个下降通道(21)直接连接, 所述的下降通道具有一个几乎与之垂直的支管(22)。

在一个优选的实施方式中，下降通道(21)和支管(22)构成 T 形管。

另外，支管可配备辅助机械分离装置(23)。

5 经支管(22)可以排出一个有机组分，在本发明条件下它主要是液态的解聚物。该解聚物经泵(27)送去进一步处理，或者至少可部分地经管道(32)返回到反应器(1)中。

10 排出的量可以是排出固体量的几千倍。在极端情况以及短时间内也可能没有东西从支管(22)中排出。通过调节经支管(22)排出的解聚物的量，可以确保适当的流量比(Stromungsverhältniss)，以便安全地将固体排出。同时应对排出的流量进行测量，以免冲走大量的固体颗粒。排出固体与排出液体的比例最好为 1:50-1:200。

在一个特别优选的实施方式中，下降通道(21)或下降管的下端装有一个闸门(24)。在这个闸门之上装有一个洗涤油的加料装置(25)。

图 5 表示另一种工艺实施方式，其中下降通道(21)与分离装置(26)直接连接。在这一种实施方式中最好安装一个洗涤油的加料装置(25)。

15 通过加料装置(25)加入密度比解聚物更高的洗涤油，洗涤油的用量使得在加料装置(25)和支管(22)间的下降通道(21)内液体产生很小的向上流动速度。为了达到这一目的，支管(22)以下的下降通道(21)或下降管中必须一直充满较新鲜的洗涤油。在这部分的下降通道中存在一个与洗涤油的稳定分层。如果没有东西从支管(22)排出，下降通道(21)中的洗涤油就会上升，最后进入反应器(1)中。

20 优选的是当解聚物中的大部分有机组分从支管(22)排出时，解聚物中所含的大部分无机固体颗粒以足够的沉淀速度通过下降通道(21)中充满洗涤油的部分。这样可将粘附在固体颗粒上的有机解聚物组分洗涤掉或溶解在洗涤油中。

25 解聚物和洗涤油的密度之差应至少为 0.1 克/毫升，较好的为 0.3-0.4 克/毫升。400 °C 时，解聚物的密度为 0.5 克/毫升数量级。例如，可将加热至约 100 °C 和密度约为 0.8 克/毫升的真空瓦斯油用作合适的洗涤油。

确定下降通道(21)中充满洗涤油部分的长度，使得到达下降通道(21)下端的固体颗粒至少明显地没有吸附的有机解聚物组分。所述的长度也取决于解聚物和所用洗涤油的种类、组成、温度和用量。专业人员可通过较简单的实验确定下降通道中充满洗涤油部分的长度。

30 如图 3 所示，固体颗粒和一部分洗涤油经闸门(24)排出。闸门(24)用于上述和下述设备部分的加压分离。优选使用叶轮闸门，但也可以使用其它类型的闸门，例如循环闸门(Taktschleuse)也适用于这个目的。排出混合物中的固体含量约为 40-60 % (重量)。

闸门(24)应与另一个分离装置(26)相连接，以便分离洗涤油和固体颗粒。

35 分离装置(26)优选使用一个刮板输送机或一个螺杆输送机。沿输送方向将该分离装置向上倾斜。与水平线的夹角优选为 30-60°，约 45°更佳。

图 5 表示方法的另一种变化形式。在本方法中固体颗粒通过下降通道(21)后直接进入分离装置(26)。通过一个气体缓冲器(如氮气缓冲器)和加入洗涤油可在分离装置(26)中控制一个所需的液面(34)。然后将从洗涤油中大量释放的固体颗粒经闸门(23)(如一个叶轮闸门或循环闸门)排出。

5 图 3 中示意性地表示适用作分离装置的排水螺杆(26)。也可以通过管道(30)加入密度较低的洗涤油(如柴油)。这样可从固体颗粒上洗除较重的洗涤油。这种粘度较小的轻质洗涤油可方便而毫无困难地与固体颗粒分离。所用的洗涤油可通过管道(29)排出,或至少部分夹带入从支管(22)中排出的解聚物中。本发明中分离装置(26)宜在常压下工作。将分离出的固体颗粒从管道(11)中排出,并加以回收利用。  
10 用。

如果使用从家庭收集物中获得的旧和废塑料,从管道(11)中排出的固体主要是金属铝。这种金属铝可被回收利用。

图 4 是图 3 的截面放大图。它表示下降通道(21)和支管(22)的 T 形排列。同时也画出了机械分离辅助装置(23)以及用箭头示意性表示的流动关系。

15 分离气体和冷凝物后,就可方便地利用解聚物,因为 200 °C 以上时解聚物的泵送性能良好。在本实施方式中将其用作以下步骤和其它用途中的优良原料。

但是也可用一个所谓的冷却带使解聚物凝固,变成固体。合适的冷却带例如是不锈钢环形带。所述的冷却带一般用圆柱形转筒或转轮驱动。例如可用一个宽带喷嘴将该产物送到冷却带的前表面上,形成薄层。用冷却液体喷射冷却带的下表面,这样当然不会弄湿解聚物。通过冷却冷却带也可降低冷却带上产物的温度,并使其凝固。除了上面的冷却外,也可用上面的供风使解聚物冷却。在冷却带的末端例如可用常规辊式破碎机或条式破碎机将生成的固体薄层弄碎。现已证明,当碎块的大小不超过手掌时,对以后的处理或储存是有利的。也可能将碎块进一步粉碎,如磨碎。  
20

25 可泵送的解聚物可以直接送入以后的工艺步骤中,或用于其它目的。如果需要中间储存,应在贮罐中进行储存。贮罐中解聚物保持在可泵送的温度,一般为 200 °C 以上。如果需作较长时间的储存,建议储存固态的解聚物。破碎的解聚物可以象化石燃料煤一样进行运输、储存和运往以后的步骤和用途。

30 本发明涉及对专利申请 P4311034.7 主题的进一步改进,特别是专利主题解聚物的应用和进一步处理。优选使用已至少清除了大部分较大无机固体颗粒(特别是金属铝)的解聚物。

在本发明方法的一个优选实施方式中,至少将一部分解聚物与煤一起进行焦化,并非每一种煤都适于制造高质量的焦炭。这种焦炭(如冶金焦炭)的块度应尽可能地大,并不易破碎。为了在高炉中积聚足够的散积物(Schuettung),而不会在散积物重力的作用下发生崩落,将高炉堵塞,焦炭必须有一个最低强度。合适的煤例如是鲁尔区的粘结性肥煤或气煤。这种粘结性煤的供应量是有限的,而且比  
35

锅炉煤的价格要高。

令人惊奇地发现，当添加解聚物时，粘结性差的煤在焦化过程中也会发生粘  
5 结。在通常在 900-1400 °C 温度范围内和隔绝空气条件下进行的高温焦化过程中，  
加入的解聚物显然会产生能粘结煤的焦化产物。这一点对平炉方法中焦化褐煤生  
产褐煤焦炭同样有效。当按 1:200 至 1:10 比例使用解聚物和煤时，就能获得所需  
的粘结效果。现已证明，1:50 至 1:20 的比例范围特别有效。

在本发明方法的另一个实施方式中，至少对一部分解聚物进行热能利用。热  
10 能利用可理解为利用产生的热效应，使该基质发生氧化。由于高的能量值以及与  
废旧塑料相比在同样高的均质性时具有较低的氯含量，所以解聚物是一种在各种  
发电厂和水泥厂中都适用的燃料。不仅可以在 200 °C 以上温度时用喷枪喷入液态  
的解聚物(如用作重油的替代物)，而且可以加入固态的解聚物(粉碎或磨碎的)。

在本发明方法的另一个优选实施方式中，至少将一部分解聚物用作高炉中的  
15 还原剂。本发明中也可以将解聚物用作通常用于这个目的重油的替代物。与在热  
能利用中一样，也已证明解聚物中低于 0.5 % (重量)的氯含量是一个特别的优点。

按主申请中所述方法制造的解聚物能较好地用作煤炭炼焦过程的粘结性添加  
20 剂、高炉过程中的还原剂和燃烧装置、发电厂和水泥厂中的燃料。

最后，按专利申请 P4311034.7 所述方法制造的解聚物可以用作沥青和含沥青  
25 产物中的添加剂。聚合物改性的沥青用于许多建筑工业领域中，特别是用于屋顶  
防水材料和铺路。用解聚物中所含的聚合物可以改善沥青的性能，如坚韧性、拉  
伸性和耐磨性。由于剩余的反应活性，解聚物与沥青和沥青衍生物一起加热时会  
发生化学结合。这就是改善所述和所需性能的部分原因。

通过改性可以提高含沥青材料的低温柔性和稳定性。添加聚合物同样也可以  
30 提高沥青的弹性和对填料的粘合力。由此可见，与沥青发生化学反应的优点例如  
是在高温贮藏时不会发生或大大抑制了裂解。通过引入官能团，如用欧洲专利申  
请 EP 0327698、EP 0436803 和 EP 0537638 中所述的方法，可以增加解聚物的剩  
余反应活性。这种改性的沥青或含沥青的产物也可以含有交联剂)参见(EP  
0537638 A1)。

现已证明，在每 100 重量份沥青中添加 1-20 重量份解聚物是有用的。在每 100  
35 重量份沥青中添加 5-15 重量份解聚物是特别有用的。

## 实施例 1

### 旧塑料的解聚

在容积为 80 米<sup>3</sup>、装有功率为 150 米<sup>3</sup>/小时的循环系统的搅拌槽反应器中，  
40 以 5 吨/小时的速率连续吸入(pneumatisch eintragen)平均颗粒直径为 8 毫米的混合  
造粒的塑料粒子。上述的混合塑料是来源于 Dualen Systems Deutschland 公司(DSD)  
35 的家用收集物中的物料，这种塑料一般含有 8 % P V C。

在反应器中，塑料混合物在 360 °C-420 °C 的温度下解聚。产生 4 种组分，取决于反应温度的数量分配列于下表中。

温度 (°C)	I	II	III	IV
	气体 %(重量)	冷凝物 %(重量)	解聚物 %(重量)	HCl %(重量)
360	4	13	81	2
380	8	27	62	3
400	11	39	46	4
420	13	47	36	4

连续取出解聚物流(III)。在 175 °C 时解聚物的粘度为 200mPas。

5

### 实施例 2

按不同的数量比例，将实施例 1 方法处理 DSD 家用收集物中废塑料制得的解聚物掺混到焦煤中。该混合物在试验炼焦炉中进行焦化。

制得具有下述性质的焦炭。

试验参数	1	2	3	4
比例				
煤/解聚物	100:0	99:1	98:2	95:5
CRI 指数	29	28	27	27
CSR 指数	59	61	62	63
焦炭强度 M40(%)	73	76	77	78
焦炭耐磨性 M10(%) (Koksabrieb)	8	7	6	5

10

这些数值表明，添加解聚物可以提高焦炭强度，并降低焦炭的磨耗性(M10)。另外，在添加解聚物的条件下气化活性(CRI 指数)降低，气化后的焦炭强度提高(CRI 指数)。

15 CRI：焦炭反应指数(coke reaction index)

CSR：反应后的焦炭强度指数

M40：MICUM 试验 40

M10：MICUM 试验 10

# 说明书附图

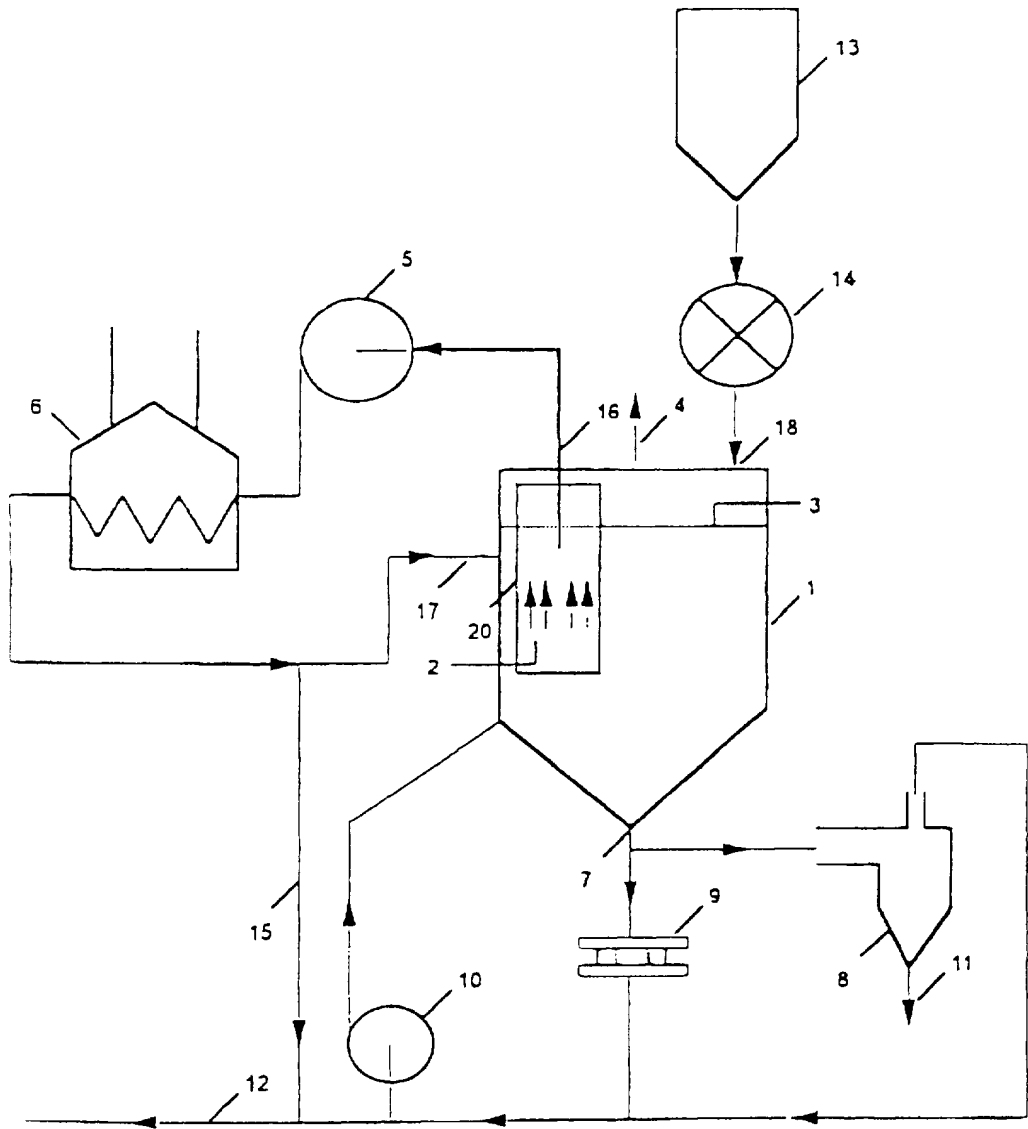


图 1

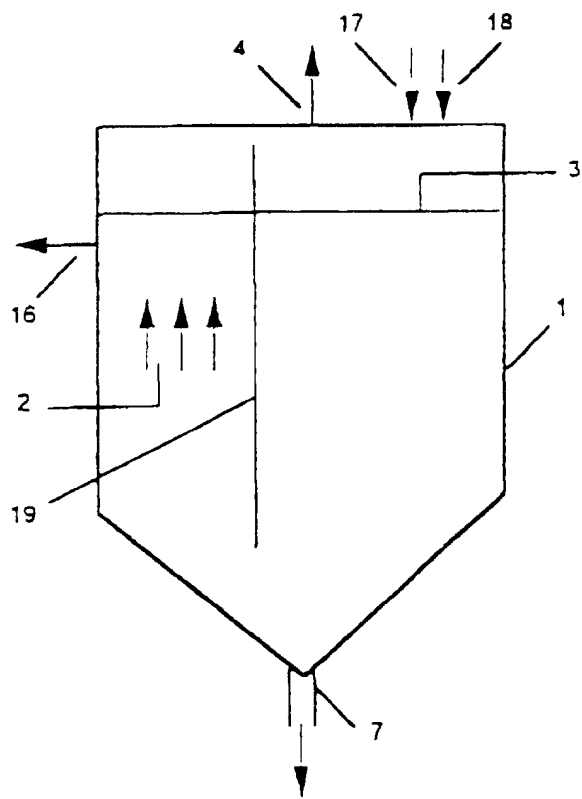


图 2



实施方式A

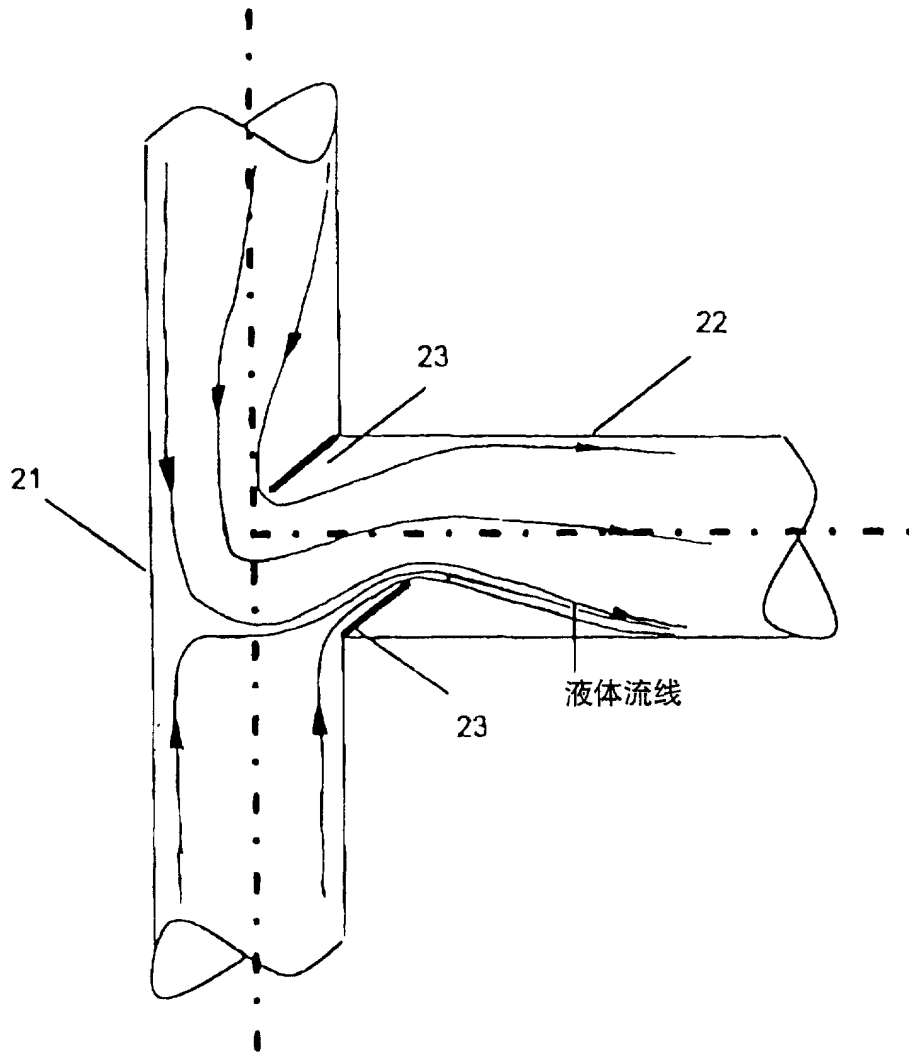


图 4

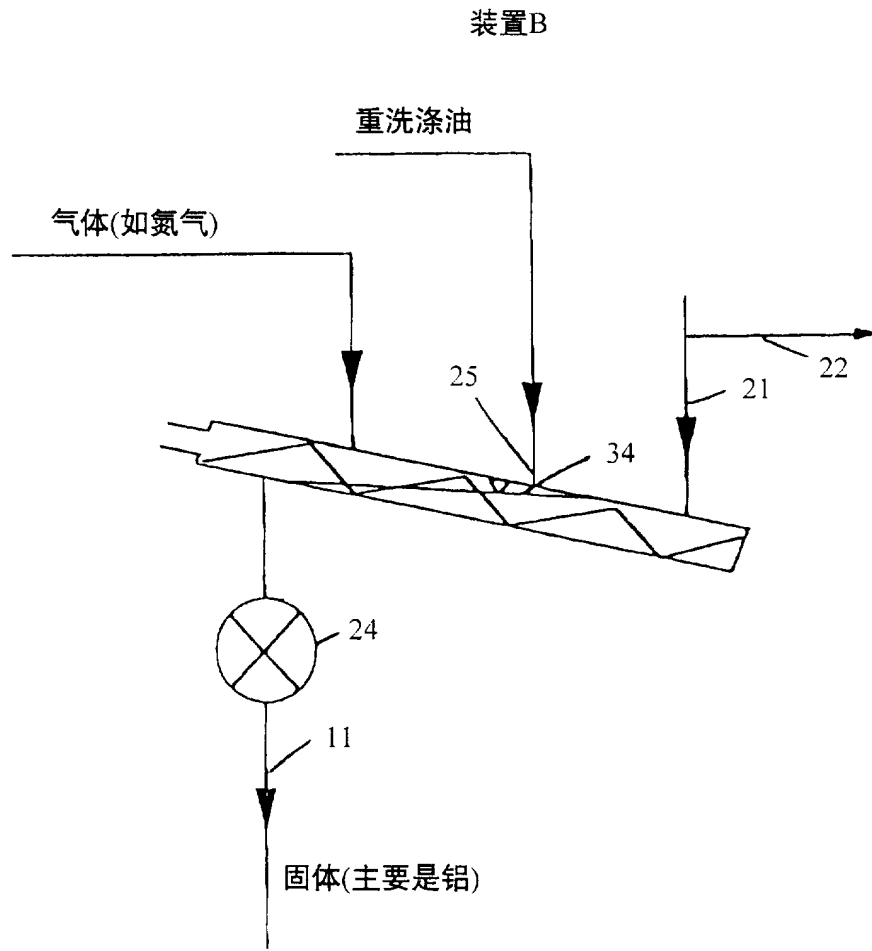


图 5

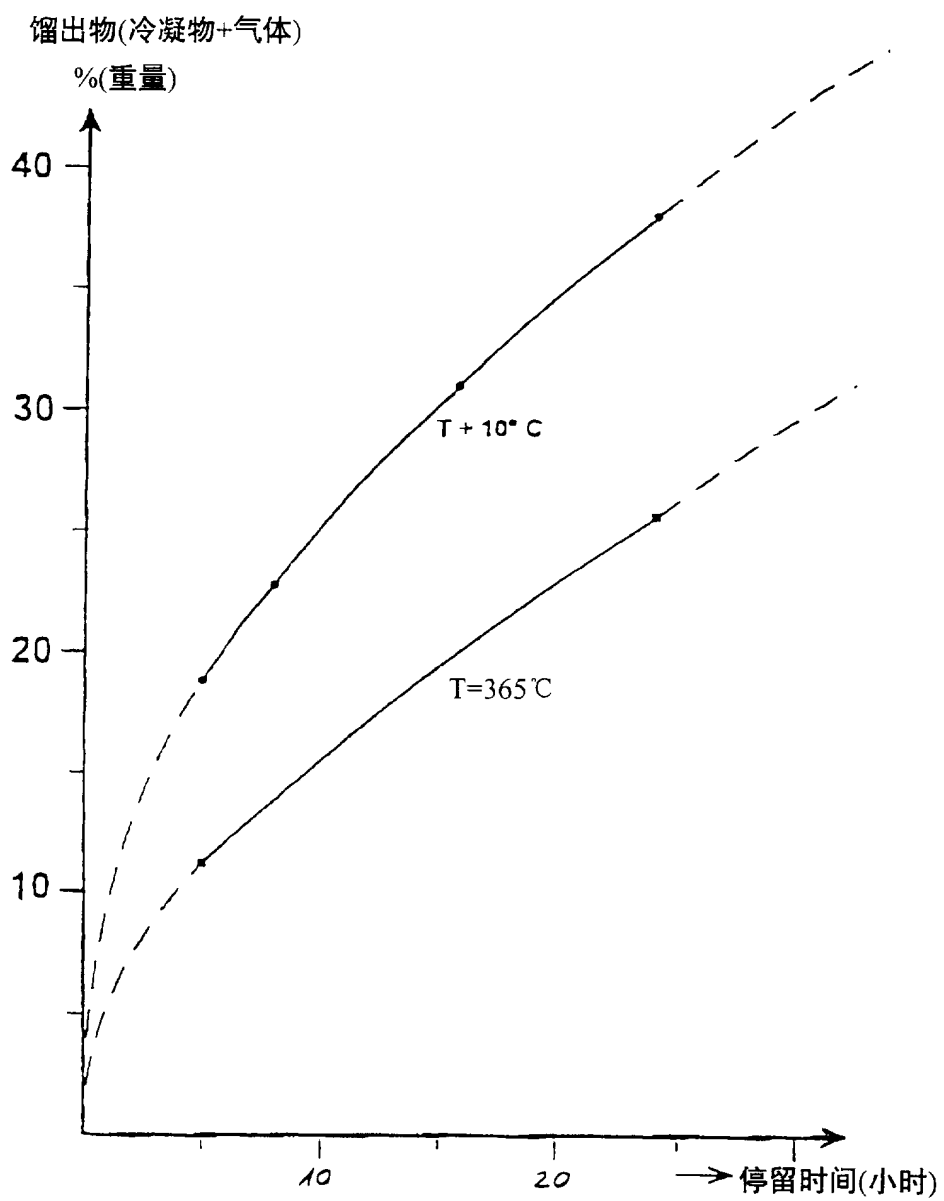


图 6