



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108239552 B

(45)授权公告日 2019.09.17

(21)申请号 201810143305.6

C10G 1/06(2006.01)

(22)申请日 2018.02.11

C10G 1/08(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C10G 21/14(2006.01)

申请公布号 CN 108239552 A

C10G 21/16(2006.01)

(43)申请公布日 2018.07.03

(73)专利权人 北京石油化工学院

地址 102600 北京市大兴区黄村清源北路
19号

专利权人 宁波普前环保科技有限公司

(56)对比文件

CN 101824330 A,2010.09.08,

JP H06220461 A,1994.08.09,

CN 103484142 A,2014.01.01,

US 2011167713 A1,2011.07.14,

审查员 方正

(72)发明人 狄佐星 罗明生 张绍伟

(74)专利代理机构 北京至臻永信知识产权代理

有限公司 11568

代理人 张宝香 王淼

(51)Int.Cl.

C10G 1/00(2006.01)

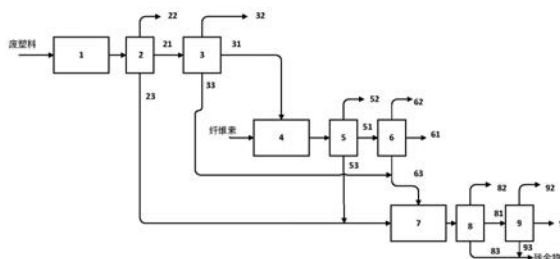
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种处理废塑料和纤维素的方法

(57)摘要

本发明公开了一种处理废塑料和纤维素的方法。该方法包括：废塑料在改性HY分子筛催化剂的催化作用下进行催化裂解，所得的产物经分离得到液体产物I、气体I和不溶物I，液体产物I分别经四氢呋喃和环己烷萃取得液体产物II和液体产物III以及剩余的液体产物IV，液体产物II与纤维素进行催化反应，经分离得到液体产物i、气体i和不溶物i，液体产物i分别经四氢呋喃和环己烷萃取得液体产物ii和液体产物iii以及剩余的液体产物iv，将液体产物IV、液体产物iv及不溶物I和不溶物i进行深度催化裂解反应，所得产物经气液固分离，分离的液体产物V分别经四氢呋喃和环己烷萃取分离，得液体产物VI和液体产物VII。该方法不仅提高了总体转化率，而且促进了目标反应的进行从而提高液体收率。



1. 一种处理废塑料和纤维素方法,包括以下步骤:

(1) 将废塑料加入到催化反应器A中,在催化剂1的作用下进行催化裂解反应,所得的裂解产物经分离得到液体产物I、气体I和不溶物I;

(2) 步骤(1)所得的液体产物I经冷却后依次通入四氢呋喃、环己烷溶剂进行萃取,分别得到含液体产物II的四氢呋喃溶液、含液体产物III的环己烷溶液和剩余的液体产物IV;

(3) 对步骤(2)得到的含液体产物II的四氢呋喃溶液和含液体产物III的环己烷溶液分别进行蒸馏处理以除去溶剂,分别得到的液体产物II和液体产物III;

(4) 将纤维素与步骤(3)所得的液体产物II加到催化反应器B中,在催化剂2的作用下进行催化反应,经分离得到液体产物i、气体i和不溶物i;

(5) 将步骤(4)所得的液体产物i经冷却后依次通入四氢呋喃、环己烷溶剂进行萃取,分别得到含液体产物ii的四氢呋喃溶液、含液体产物iii的环己烷溶液和剩余的液体产物iv,通过蒸馏处理以除去溶剂,得到液体产物ii和液体产物iii;

(6) 对步骤(2)和步骤(5)分别得到的剩余的液体产物IV、剩余的液体产物iv及步骤(1)和步骤(4)分别得到的不溶物I和不溶物i加入到催化反应器C中,在催化剂3的作用下进行深度催化裂解反应,所得的裂解产物经分离得到液体产物V、气体V和不溶物V;

(7) 将步骤(6)所得的液体产物V经冷却后依次通入四氢呋喃、环己烷溶剂进行萃取,分别得到含液体产物VI的四氢呋喃溶液、含液体产物VII的环己烷溶液和剩余的液体产物VIII,通过蒸馏处理以除去溶剂,得到液体产物VI和液体产物VII;

其中,步骤(1)所述的催化剂1为Sn和P改性HY分子筛催化剂;步骤(4)所述的催化剂2为环烷酸铁和环烷酸钼中一种或者两种的混合物;步骤(6)所述的催化剂3为HZSM-5与HY复合分子筛催化剂。

2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(1)所述的废塑料包括聚乙烯塑料、聚丙烯塑料、聚苯乙烯中的一种或几种的混合物,其总含量不低于加入废塑料总质量的80%。

3. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于所述的催化剂1的使用量为所加废塑料总质量的5%-20%;所述的Sn和P改性HY分子筛催化剂中Sn和P的质量含量为1%-12%,其中Sn和P的摩尔比为2-6:1。

4. 按照权利要求3所述的方法,其特征在于所述的催化剂1的使用量为所加废塑料总质量的10%-15%。

5. 按照权利要求3所述的方法,其特征在于所述的Sn和P改性HY分子筛催化剂中Sn和P的质量含量为3%-10%,其中Sn和P的摩尔比为2-4:1。

6. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(1)所述的催化裂解反应的反应条件如下:反应温度为350-550℃,反应时间为30-150分钟,反应在搅拌下进行,搅拌速率为350-600转/分钟,反应中需要通入氢气,氢分压为2-4MPa。

7. 按照权利要求6所述的方法,其特征在于步骤(1)所述的催化裂解反应的反应条件如下:反应温度为400-480℃,反应时间为45-120分钟,反应在搅拌下进行,搅拌速率为400-500转/分钟,反应中需要通入氢气,氢分压为2.5-3.5MPa。

8. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(4)所述的纤维素为秸秆、树皮中的一种或两种;所述的纤维素加到催化反应器B之前,先进行预处理,所述预处理包括粉碎处理、脱水处理中的至少一种,粉碎处理后纤维素物料的长度不超过20mm,所述脱水处理是在无

氧条件下进行的,处理温度为100-200℃,处理时间为60-120分钟。

9.按照权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(4)所述的催化剂2为环烷酸铁和环烷酸钼的混合物。

10.按照权利要求1或9所述的方法,其特征在于步骤(4)所述的催化剂2的使用量以铁和钼的总质量含量计为800-1200ppm;步骤(4)加入催化剂2的同时加入质量含量以硫计为4000-8000ppm的硫源作为硫化剂,催化反应器B中硫含量与铁和钼总含量的质量比为5-7:1,所选用的硫源为:硫磺、硫化氢、二硫化碳中的一种或多种。

11.按照权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(4)所述的催化反应的反应条件如下:反应温度为400-600℃,反应时间为30-100分钟,反应在搅拌下进行,搅拌速率为350-600转/分钟,反应中需要通入氢气,氢分压为4-8MPa。

12.按照权利要求11所述的方法,其特征在于步骤(4)所述的催化反应的反应条件如下:反应温度为450-550℃,反应时间为60-100分钟,反应在搅拌下进行,搅拌速率为400-500转/分钟,反应中需要通入氢气,氢分压为5-6.5MPa。

13.按照权利要求11或12所述的方法,其特征在于步骤(4)所述催化反应的反应温度比步骤(1)所述催化裂解反应的反应温度至少高50℃,步骤(4)所述催化反应的氢分压比步骤(1)所述催化裂解反应的氢分压至少高2MPa。

14.按照权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(6)所述的催化剂3为磷和钨改性的HZSM-5与HY复合分子筛催化剂,其中磷的质量含量为1.5%-7.0%,钨的质量含量为0.3%-2.0%。

15.按照权利要求1或14所述的方法,其特征在于步骤(6)所述的催化剂3的使用量为步骤(6)中加入催化反应器C中的全部所加反应物料总质量的5%-15%。

16.按照权利要求15所述的方法,其特征在于步骤(6)所述的催化剂3的使用量为步骤(6)中加入催化反应器C中的全部所加反应物料总质量的为6%-11%。

17.按照权利要求14所述的方法,其特征在于步骤(6)所述的催化剂3的制备方法为:HZSM-5与HY以质量比0.5-2:1进行混合得到复合分子筛,用质量浓度为10%-20%的磷酸溶液浸渍复合分子筛,磷酸溶液与复合分子筛的质量比为0.5-1:1,在80-110℃下干燥1-3小时,再用质量浓度为1%-2%的钨酸钠溶液浸渍复合分子筛,钨酸钠溶液与复合分子筛的质量比为0.5-1:1,在80-110℃下干燥5-10小时,然后在330-380℃下焙烧4-7小时,成型后得到催化剂3。

18.按照权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(6)所述深度催化裂解反应的反应条件为:反应温度为400-700℃;反应时间为60-150分钟;反应在搅拌下进行,搅拌速率为350-600转/分钟;反应中需要通入氢气,氢分压为5-10MPa。

19.按照权利要求18所述的方法,其特征在于步骤(6)所述深度催化裂解反应的反应条件为:反应温度为500-600℃。

20.按照权利要求18或19所述的方法,其特征在于步骤(6)所述深度催化裂解反应的反应温度比步骤(4)所述催化反应的反应温度至少高50℃,步骤(6)所述深度催化裂解反应的氢分压比步骤(4)所述催化反应的氢分压至少高1MPa。

一种处理废塑料和纤维素的方法

技术领域

[0001] 本发明属于固废处理技术领域,特别涉及一种处理废塑料与纤维素的方法。

背景技术

[0002] 大量塑料制品的使用产生的垃圾不仅严重污染了环境,而且造成了资源的浪费。目前,塑料制品消费量巨大,每年都会产生大量的废弃塑料,但是目前废塑料的回收收集以及分类效率普遍较低,很难持续的供应各种种类的废塑料,因此单独处理废塑料很难形成规模化连续生产。虽然纤维素的产量较大,但目前很多是直接焚烧掉,造成大量的空气污染和资源的浪费。目前塑料的液化技术以及纤维素的优化利用已经有一些研究,如果把废塑料添加到纤维素中一起共热解处理,可以利用二者热解的优势,使得二者有价值产物的产量更加高。然而,人们对塑料和纤维素各自直接液化研究发现,二者所需的反应条件和催化剂等工艺条件差距较大,直接将废塑料和纤维素一起液化,对反应物的种类、反应条件、催化剂等都有较高的要求,这对废塑料和纤维素的共同处理具有一定的挑战。

发明内容

[0003] 针对现有技术中的不足之处,本发明提供了一种处理废塑料和纤维素的方法。该方法与现有废塑料和纤维素的处理工艺相比,不仅提高了总体的转化率,而且促进了目标反应的进行,提高了液体收率,提高了整个工艺的经济效益和环境效益。

[0004] 本发明提供的一种处理废塑料和纤维素的方法,包括以下步骤:

[0005] (1) 将废塑料加入到催化反应器A中,在催化剂1的作用下进行催化裂解反应,所得的裂解产物经分离得到液体产物I、气体I和不溶物I;

[0006] (2) 步骤(1)所得的液体产物I经冷却后依次通入四氢呋喃、环己烷溶剂进行萃取,分别得到含液体产物II的四氢呋喃溶液、含液体产物III的环己烷溶液和剩余的液体产物IV;

[0007] (3) 对步骤(2)得到的含液体产物II的四氢呋喃溶液和含液体产物III的环己烷溶液分别进行蒸馏处理以除去溶剂,分别得到的液体产物II和液体产物III;

[0008] (4) 将纤维素与步骤(3)所得的液体产物II加到催化反应器B中,在催化剂2的作用下进行催化反应,经分离得到液体产物i、气体i和不溶物i;

[0009] (5) 将步骤(4)所得的液体产物i经冷却后依次通入四氢呋喃、环己烷溶剂进行萃取,分别得到含液体产物ii的四氢呋喃溶液、含液体产物iii的环己烷溶液和剩余的液体产物iv,通过蒸馏处理以除去溶剂,得到液体产物ii和液体产物iii;

[0010] (6) 对步骤(2)和步骤(5)分别得到的剩余的液体产物IV、剩余的液体产物iv及步骤(1)和步骤(4)分别得到的不溶物I和不溶物i加入到催化反应器C中,在催化剂3的作用下进行深度催化裂解反应,所得的裂解产物经分离得到液体产物V、气体V和不溶物V;

[0011] (7) 将步骤(6)所得的液体产物V经冷却后依次通入四氢呋喃、环己烷溶剂进行萃取,分别得到含液体产物VI的四氢呋喃溶液、含液体产物VII的环己烷溶液和剩余的液体产

物VIII,通过蒸馏处理以除去溶剂,得到液体产物VI和液体产物VII;

[0012] 其中,步骤(1)所述的催化剂1为Sn和P改性HY分子筛催化剂。

[0013] 本发明中,所述的催化反应器A、B和C都为浆态床催化裂解反应器。

[0014] 本发明中,步骤(1)所述的废塑料主要包括聚乙烯类塑料(PE)、聚丙烯类塑料(PP)、聚苯乙烯(PS)中的一种或几种的混合物,其总含量不低于加入废塑料总质量的80%。本发明中,步骤(1)所述的催化剂1的使用量为所加废塑料总质量的5%-20%,优选为10%-15%。

[0015] 本发明中,步骤(1)所述的催化剂1中,改性剂Sn和P的质量含量为1%-12%,优选为3%-10%。其中Sn和P的摩尔比为2-6:1,优选为2-4:1。

[0016] 本发明中,Sn和P改性HY分子筛催化剂可以采用本领域常规的改性方法进行改性而得,比如离子交换法、浸渍法等。

[0017] 本发明中,步骤(1)所述的催化裂解反应的反应条件如下:反应温度为350-550℃,优选为400-480℃;反应时间为30-150分钟,优选为45-120分钟;反应在搅拌下进行,搅拌速率为350-600转/分钟,优选为400-500转/分钟;反应中需要通入氢气,氢分压为2-4MPa,优选为2.5-3.5MPa。本发明中,步骤(2)、步骤(5)和步骤(7)所述的冷却优选将液体产物I、液体产物冷i和液体产物V却至室温。

[0018] 本发明中,步骤(3)、步骤(5)和步骤(7)所述的蒸馏处理为本领域常规的蒸馏方法,以除去四氢呋喃或环己烷溶剂。

[0019] 本发明中,步骤(4)所述的纤维素为秸秆、树皮、稻草等植物纤维类物质中的一种或几种。

[0020] 本发明中,步骤(4)所述的纤维素加到催化反应器B之前,优选经过预处理,比如粉碎、脱水处理中的至少一种。其中所述的粉碎,经过粉碎得到的粉末,其长度优选不超过20mm。所述的脱水处理是在无氧条件下进行的,处理温度为100-200℃,处理时间为60-120分钟。

[0021] 本发明中,步骤(4)中加入步骤(3)所得的液体产物II,纤维素与液体产物II质量比为0.8-1.2:1。

[0022] 本发明中,步骤(4)所述的催化剂2为环烷酸铁和环烷酸钼中一种或两种的混合物,优选为二者的混合物。所述催化剂2的使用量以铁和钼的总质量含量计为800-1200ppm。步骤(4)加入催化剂2的同时加入质量含量以硫计为4000-8000ppm的硫源作为硫化剂,使催化反应器B中硫含量与铁和钼总含量的质量比为5-7:1,其中所选用的硫源为硫磺、硫化氢、二硫化碳等中的一种或多种。

[0023] 本发明中,步骤(4)所述的催化反应的反应条件如下:反应温度为400-600℃,优选为450-550℃;反应时间为30-100分钟,优选为60-100分钟;反应在搅拌下进行,搅拌速率为350-600转/分钟,优选为400-500转/分钟;反应中需要通入氢气,氢分压为4-8MPa,优选为5-6.5MPa。进一步地,优选的反应条件如下:步骤(4)所述催化反应的反应温度比步骤(1)所述催化反应的反应温度至少高50℃,步骤(4)所述催化反应的氢分压比步骤(1)所述催化反应的氢分压至少高2MPa。

[0024] 本发明中,步骤(6)所述的催化剂3为HZSM-5与HY复合分子筛催化剂,其HZSM-5与HY的质量比0.5-2:1,优选为磷和钨改性的HZSM-5与HY复合分子筛催化剂,其中磷的质量含

量为1.5%–7.0%，钨的质量含量为0.3%–2.0%。所述催化剂3的使用量为步骤(6)中加入催化反应器C中的全部所加反应物料总质量的5%–15%，优选为6%–11%。

[0025] 本发明中，所用催化剂3的制备方法优选如下：HZSM-5与HY进行混合得到复合分子筛，用质量浓度为10%–20%的磷酸溶液浸渍复合分子筛，在80–110℃下干燥1–3小时；用质量浓度为1%–2%的钨酸钠水溶液再次浸渍复合分子筛，在80–110℃下干燥5–10小时，最后在330–380℃下焙烧4–7小时，成型后得到催化剂3。

[0026] 本发明中，所述的催化剂3可以采用常规方法成型，比如压片成型等，成型过程中可以根据需要加入成型助剂。压片成型之后，根据需要进行过筛，取颗粒大小为30目至70目，优选40至60目的固体颗粒作为催化剂3。所述的磷和钨改性HZSM-5与HY复合分子筛催化剂中磷的可能存在形式为磷钨酸、磷的氧化物、磷钨酸盐、磷酸、磷酸盐等中的一种或多种，钨的可能存在形式为磷钨酸、钨的氧化物、磷钨酸盐等中的一种或多种，优选采用上述方法制备的催化剂。

[0027] 本发明中，步骤(6)所述深度催化裂解反应的反应条件为：反应温度为400–700℃，优选为500–600℃；反应时间为60–150分钟；反应在搅拌下进行，搅拌速率为350–600转/分钟；反应中的需要通入氢气，氢分压为5–10MPa。进一步地，优选的反应条件如下：步骤(6)所述催化反应的反应温度比步骤(4)所述催化反应的反应温度至少高50℃，步骤(6)所述催化反应的氢分压比步骤(4)所述催化反应的氢分压至少高1MPa。

[0028] 与现有技术相比，本发明具有以下优点：

[0029] 纤维素和废塑料作为两种难处理的固体废弃物垃圾，本发明将纤维素的处理与废塑料的催化裂解相结合，同时使得它们变废为宝。本发明充分利用两种反应的特点，反应条件又各自优化，与常规的废塑料和纤维素共处理相比，不仅提高了总体的转化率，而且促进了目标反应的进行从而提高了环己烷可溶物和四氢呋喃可溶物的收率，减少了不溶物量。选用Sn和P的改性HY分子筛作为废塑料催化裂解的催化剂，使废塑料具有较高的选择性和转化率，有利于提高整个工艺的液态收率。废塑料催化裂解后由四氢呋喃萃取得到的液体产物与纤维素共同热解，有助于提高纤维素催化反应过程中极性产物的溶解提高纤维素的转化率。此外，本发明将废塑料和纤维素经催化反应后的不溶物收集混合，并加入废塑料和纤维素催化反应后未被四氢呋喃和环己烷萃取的剩余液体产物，在催化剂的作用下，进行深度催化裂解反应，减少大量废渣的产生。对于较难处理的废渣，特别是采用本发明的磷和钨改性的HZSM-5与HY复合分子筛催化剂，裂解温度较为温和，而且裂解率高。

[0030] 此外，本发明工艺流程简单，反应条件温和，简单易行，成本较低，解决了大量废塑料和纤维素处理难、回收利用价值低的问题，不仅减缓了大量废塑料和纤维素造成的环境压力，而且变废为宝，明显提高了废塑料和纤维素的附加价值。

附图说明

[0031] 图1为本发明的工艺流程示意图；

[0032] 附图标记说明如下：1、催化反应器A；2、气液固分离器a；3、依次设有以四氢呋喃和环己烷为溶剂的萃取装置a；4、催化反应器B；5、气液固分离装置b；6、依次设有以四氢呋喃和环己烷为溶剂的萃取装置b；7、催化反应器C；8、气固分离装置c；9、依次设有以四氢呋喃和环己烷为溶剂的萃取装置c；21、液态产物I；22、气体I；23不溶物I；31、液体产物II、32、液

体产物III;33、剩余的液体产物IV;51、液体产物i;52、气体i;53、不溶物i;61、液体产物ii;62、液体产物iii;63、剩余的液体产物iv;81、液体产物V;82、气体V;83、不溶物V;91、液体产物VI;92、液体产物VII;93、剩余的液体产物VIII。

具体实施方式

[0033] 下面结合具体的实施例来进一步说明本发明的处理方法,但是本发明的保护范围并不因此限于以下实施例的范围。其中本发明中,wt%代表质量分数。

[0034] 如图1所示,本发明提供的处理废塑料和纤维素的方法,包括以下步骤:

[0035] (1)将废塑料加入到催化反应器A 1中,在催化剂1的作用下进行催化裂解反应,所得的裂解产物经气液固分离器a 2得到液体产物I 21、气体I 22和不溶物I 23;

[0036] (2)步骤(1)所得的液体产物I 21经冷却后依次通入设有以四氢呋喃和环己烷为溶剂的萃取装置a 3进行萃取,分别得到含液体产物II的四氢呋喃溶液、含液体产物III的环己烷溶液和剩余的液体产物IV 33;

[0037] (3)对步骤(2)得到的含液体产物II的四氢呋喃溶液和含液体产物III的环己烷溶液分别进行蒸馏处理以除去溶剂,分别得到的液体产物II 31和液体产物III 32;

[0038] (4)将纤维素先加入到催化反应器B 4中进行脱水处理,然后再加入步骤(3)所得的液体产物II 31,在催化剂2的作用下进行催化反应,经气液固分离器b 5分离得到液体产物i 51、气体i 52和不溶物i 53;

[0039] (5)将步骤(4)所得的液体产物i 51经冷却后依次通入设有以四氢呋喃和环己烷为溶剂的萃取装置b 6进行萃取,分别得到含液体产物ii的四氢呋喃溶液、含液体产物iii的环己烷溶液和剩余的液体产物iv 63,通过蒸馏处理以除去溶剂,得到液体产物ii 61和液体产物iii 62;

[0040] (6)对步骤(2)和步骤(5)分别得到的剩余的液体产物IV 33、剩余的液体产物iv 63及步骤(1)和步骤(4)分别得到的不溶物I 23和不溶物I 53加入到催化反应器C 7中,在催化剂3的作用下进行深度催化裂解反应,所得的裂解产物经气液固分离装置c 8分离得到液体产物V 81、气体V 82和不溶物V 83;

[0041] (7)将步骤(6)所得的液体产物V81经冷却后通入依次设有以四氢呋喃和环己烷为溶剂的萃取装置c 9进行萃取,分别得到含液体产物VI的四氢呋喃溶液、含液体产物VII的环己烷溶液和剩余的液体产物VIII 93,通过蒸馏处理以除去溶剂,得到液体产物VI 91和液体产物VII 92。

[0042] 其中,不溶物V 83为不再继续参与反应的废渣,剩余的液体产物VIII 93可以循环到催化反应器C 7进行进一步的催化裂解反应。

[0043] 其中,表1中产物为气体、环己烷可溶物、四氢呋喃可溶物、废渣,其中,气体为气体I 22、气体i 52和气体V82,环己烷可溶物为液体产物III 32、液体产物iii 62和液体产物VII 92,四氢呋喃可溶物为液体产物ii 61和液体产物VI 91,残余物为不溶物V 83和剩余的液体产物VIII 93。转化率是指产物中的气体、环己烷可溶物、四氢呋喃可溶物总质量占四种产物质量的百分数。本发明中,气体主要为乙烯和丙烯等碳四以下的低碳烯烃。

[0044] 本发明实施例中催化剂1采用浸渍方法对HY分子筛进行改性得到Sn和P改性HY分子筛催化剂。

[0045] 本发明实施例中催化剂1-A为Sn和P改性HY分子筛催化剂,该催化剂中Sn和P的质量含量为5%,其中Sn和P的摩尔比为3:1。

[0046] 本发明实施例中催化剂1-B为Sn和P改性HY分子筛催化剂,该催化剂中Sn和P的质量含量为8%,其中Sn和P的摩尔比为2.5:1。

[0047] 本发明对比例中使用的催化剂为未经改性的HY分子筛催化剂。

[0048] 本发明实施例所用的磷和钨改性的HZSM-5与HY复合分子筛催化剂CAT-A具体如下:HZSM-5与HY复合分子筛的质量比为1:1,磷的质量含量为3%,钨的质量含量为1.2%,其制备方法如下:HZSM-5与HY分子筛进行混合,用质量浓度为15%的磷酸溶液浸渍复合分子筛,在100℃下干燥2小时;用质量浓度为1.5%的钨酸钠水溶液浸渍复合分子筛,在100℃下干燥8小时,最后在350℃下焙烧6小时,经压片成型,过筛,取颗粒大小为40目至60目的固体颗粒作为磷和钨改性的HZSM-5与HY复合分子筛催化剂CAT-A。

[0049] 本发明实施例所用的HZSM-5与HY复合分子筛催化剂CAT-B具体如下:HZSM-5与HY复合分子筛的质量比为1:1,其制备方法如下:HZSM-5与HY复合分子筛进行混合,在100℃下干燥8小时,最后在350℃下焙烧6小时,经压片成型,过筛,取颗粒大小为40目至60目的固体颗粒作为HZSM-5与HY复合分子筛催化剂CAT-B。

[0050] 实施例1

[0051] 选取50wt%HDPE、30wt%PET、20wt%PS的三种塑料的混合物共2g作为废塑料反应的原料,将其加入到浆态床催化裂解反应器A中,在催化剂1-A的催化作用下进行催化裂解反应,催化剂1-A添加量为废塑料总质量的12%,催化裂解反应的反应条件如下:反应温度为460℃,反应时间为60分钟,搅拌速率为430转/分钟,反应中需要向催化反应器A中通入氢气,氢分压为2.9MPa,对反应后的产物进行分离,得到液体产物I、气体I和不溶物I;将液体产物I经冷却至室温后依次通入四氢呋喃、环己烷溶剂进行萃取,分别得到含液体产物II的四氢呋喃溶液、含液体产物III的环己烷溶液和剩余的液态产物IV;对得到的含液体产物II的四氢呋喃溶液和含液体产物III的环己烷溶液进行蒸馏处理以除去溶剂,得到的液体产物II和液体产物III;将2g秸秆粉碎至长度约为10mm的粉末,然后在无氧条件下进行脱水处理,处理温度为130℃,处理时间为70分钟,预处理之后的秸秆加入到浆态床催化裂解反应器B中,然后向浆态床催化裂解反应器B中加入质量含量各500ppm的环烷酸铁和环烷酸钼作为催化剂,同时加入质量含量为6000ppm的硫磺作为硫化剂,使催化裂解反应器B中硫含量与铁和钼总含量的质量比为6:1,并将液体产物II通入浆态床催化裂解反应器B,然后在如下反应条件下进行反应:反应温度为515℃,反应时间为80分钟,搅拌速率为450转/分钟,反应中的需要向浆态床催化裂解反应器B中通入氢气,氢分压为5.6MPa,对反应后的产物进行分离,得到液体产物i、气体i和不溶物i;将所得的液态产物i冷却至室温后依次通入四氢呋喃和环己烷溶剂进行萃取,得到含液体产物ii的四氢呋喃溶液和含液体产物iii的环己烷溶液及剩余的液体产物iv,并对含液体产物ii的四氢呋喃溶液和含液体产物iii的环己烷溶液进行蒸馏处理以除去溶剂,得到液体产物ii和液体产物iii。

[0052] 将剩余的液体产物IV、剩余的液体产物iv及不溶物I和不溶物i加入到浆态床催化裂解反应器C中进行深度催化裂解反应,以上述方法制备的磷和钨改性的HZSM-5与HY复合分子筛作为催化剂CAT-A,该催化剂的使用量为加入浆态床催化裂解反应器C中的所有反应物料总质量的11%,在如下反应条件下进行深度催化裂解反应:反应温度为590℃,反应时

间为100分钟,搅拌速率440转/分钟,反应中的需要向浆态床催化裂解反应器C中通入氢气,其氢分压为8.0MPa,所得的裂解产物经分离得到液体产物V、气体V和不溶物V;将所得的液体产物V经冷却后依次通入四氢呋喃、环己烷溶剂进行萃取,分别得到含液体产物VI的四氢呋喃溶液、含液体产物VII的环己烷溶液和剩余的液体产物VIII,通过蒸馏处理以除去溶剂,得到液体产物VI和液体产物VII。

[0053] 实施例2

[0054] 只是将实施例1中催浆态床催化裂解反应器A中进行的催化裂解反应的反应条件改为:反应温度为450℃,反应时间为100分钟,搅拌速率为480转/分钟,反应中需要向浆态床催化裂解反应器A中通入氢气,氢分压为3.2MPa,浆态床催化裂解反应器C进行深度催化裂解反应的条件改为:反应温度为570℃,反应时间为110分钟,搅拌速率500转/分钟,反应中的需要向浆态床催化裂解反应器C中通入氢气,氢分压为6.6Pa。

[0055] 实施例3

[0056] 只是将实施例1中的质量含量各500ppm的环烷酸铁和环烷酸钼修改为质量含量1000ppm的环烷酸铁,并将纤维素催化反应条件改为:反应温度为535℃,氢分压为7.0MPa,其它同实施例1。

[0057] 实施例4

[0058] 只是将实施例1中的各500ppm的环烷酸铁和环烷酸钼修改为1000ppm的环烷酸钼,其它同实施例1。

[0059] 实施例5

[0060] 将实施例4中的催化剂CAT-A换成CAT-B,其它同实施例1。

[0061] 实施例6

[0062] 只是将实施例1中的催化剂1-A换成催化剂1-B,其它同实施例1。

[0063] 对比例1

[0064] 取50wt%HDPE、30wt%PET、20wt%PS的三种塑料的混合物共2g、将2g秸秆粉碎至长度约10mm的粉末,将其共同加入到浆态床催化裂解反应器中,在未经改性的HY分子筛催化剂的催化作用下进行催化裂解反应,HY分子筛的添加量为废塑料和纤维素总质量的12%,催化裂解反应的反应条件如下:反应温度为520℃,反应时间为70分钟,搅拌速率为430转/分钟,反应中需要向浆态床催化裂解反应器中通入氢气,氢分压为5.6MPa,对反应后的产物进行分离,得到液体产物1、气体和废渣;将液体产物1经冷却至室温后依次通入四氢呋喃、环己烷溶剂进行萃取,分别得到含液体产物2的四氢呋喃溶液、含液体产物3的环己烷溶液和剩余的液态产物IV,并对含液体产物2的四氢呋喃溶液、含液体产物3的环己烷溶液进行蒸馏以除去溶剂,得到液体产物2和液体产物3。

[0065] 表1实施例1-6和对比例1所得产物的分布及转化率对比

[0066]

编号	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	对比例1
产物分布,wt%							
气体	3.3	5.6	8.5	9.3	12.9	4.1	13.5
环己烷可溶物	32.2	35.4	34.2	34.0	28.1	37.9	19.8
四氢呋喃可溶物	58.6	51.2	44.6	43.4	36.1	51.4	24.2

残余物	5.9	7.8	12.7	13.3	22.9	6.6	42.5
转化率,wt%	94.1	92.2	87.3	86.7	77.1	93.4	57.5

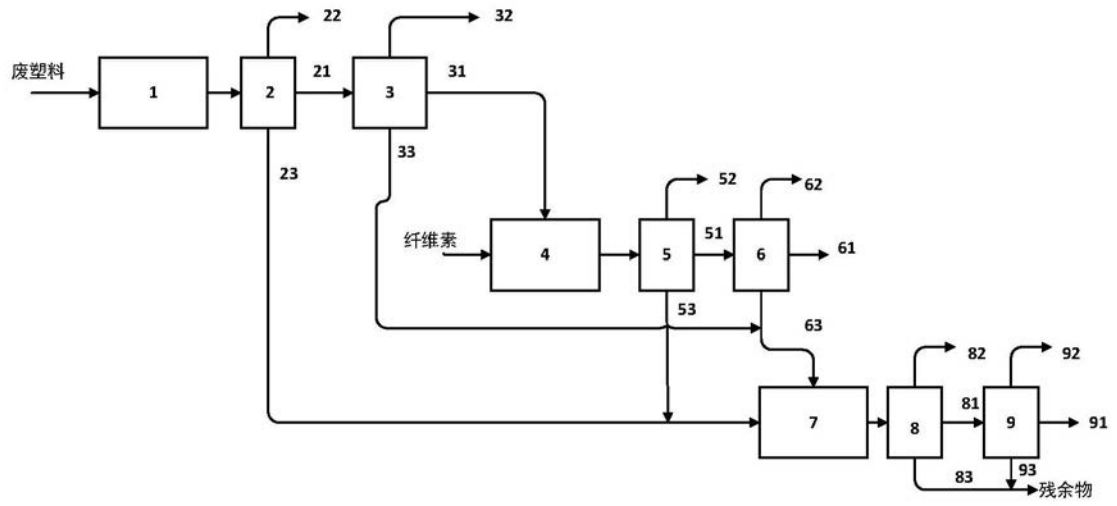


图1