



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106635115 B

(45)授权公告日 2018.11.06

(21)申请号 201611176700.1

(22)申请日 2016.12.19

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106635115 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(73)专利权人 扬州首创投资有限公司
地址 225125 江苏省扬州市邗江区杨庙镇
赵庄村(扬州瑞杨创业服务有限公司
内)

(72)发明人 赵磊 刘晓兰

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限
公司 11127
代理人 韩蕾 姚亮

(51)Int. Cl.
C10G 1/10(2006.01)

(56)对比文件

CN 206408168 U,2017.08.15,
CN 1321102 A,2001.11.07,
CN 1360006 A,2002.07.24,
CN 102292415 A,2011.12.21,
CN 105950251 A,2016.09.21,
CN 101163641 A,2008.04.16,

审查员 李良伟

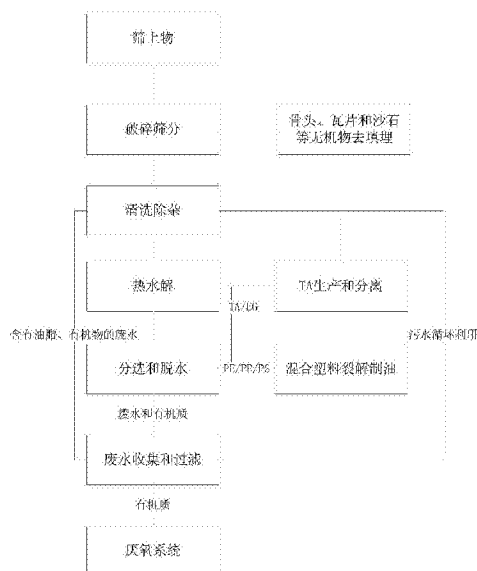
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

利用混合废塑料垃圾高效清洁制油的方法
及水热反应系统

(57)摘要

本发明提供利用混合废塑料垃圾高效清洁制油的方法及水热反应系统,所述方法包括在温度为160~300℃及压力为20~220bar的条件下,使用碱性水溶液对混合废塑料垃圾进行热水解处理;所述混合废塑料垃圾含PE、PP、PS中的一种或几种,及PET,选择性的该混合废塑料垃圾还可包括PVC;将水热处理后的物料中的水相与固相进行分离,将分离得到的固相进行制油。本发明不仅避免了混合废塑料中的PET、PVC对油品质的不利影响,能高效清洁制油,还可产生高附加值的产品,例如TA粉末或颗粒,PS再生塑料,并且还能同时利用筛选物中的有机质进行厌氧发酵,提高此类项目的经济性,同时实现了更好的资源循环利用。



CN 106635115 B

1. 一种利用混合废塑料垃圾清洁制油的方法,所述方法包括如下步骤:

(1) 在温度为160~300℃及压力为20~220bar的条件下,使用碱性水溶液对混合废塑料垃圾进行热水解处理;

所述混合废塑料垃圾含PE、PP、PS中的一种或几种,及PET和PVC;

(2) 将水热处理后的物料中的水相与固相进行分离,将分离得到的固相进行制油。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述混合废塑料垃圾含PE、PP、PS、PET及PVC。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述碱性水溶液选自Ca(OH)₂水溶液、Ba(OH)₂水溶液、KOH水溶液、NaOH水溶液和CsOH水溶液中的一种或多种。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述碱性水溶液为NaOH水溶液。

5. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述碱性水溶液的浓度为0.3mol/L~1.7mol/L。

6. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述碱性水溶液与所述混合废塑料垃圾的体积质量比为2~5L:1Kg。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述制油为裂解制油。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中,所述裂解制油包括如下步骤:

将步骤(2)分离得到的固相送入隔绝空气的热裂解反应釜,在380~460℃下,在分子筛催化剂催化下,经反应转化为裂解油。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中,当所述混合废塑料垃圾中含有PS,及PE和/或PP时,使用密度分选法将步骤(2)所得固相中的PS与PE和/或PP分开,使用PE和/或PP制油,使用PS进行造粒。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的方法,其中,以步骤(2)中分离得到的水相中的澄清部分为原料制备对苯二甲酸粉末或颗粒,回收对苯二甲酸后含乙二醇的废水可循环利用,然后再进入厌氧系统产沼。

11. 根据权利要求1~9中任一项所述的方法,其中,将步骤(2)中分离得到的水相中的浑浊部分经过过滤和滤饼脱水,将滤饼部分用于厌氧产沼,分离出来的废水可循环利用。

12. 根据权利要求1~9中任一项所述的方法,其中,所述混合废塑料垃圾包括生活垃圾或厨余垃圾筛上物、堆肥后分离出的塑料、或餐厨垃圾经预处理分离出的塑料和浮渣;

当所述混合废塑料垃圾为生活垃圾或厨余垃圾筛上物,所述方法包括对所述筛上物进行前处理,所述前处理包括对筛上物进行破碎筛分,以去除所述筛上物中的无机物,然后进行清洗除杂,以去除混合塑料表面粘着的油脂和有机物。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中,所述混合废塑料垃圾为生活垃圾或厨余垃圾筛上物。

利用混合废塑料垃圾高效清洁制油的方法及水热反应系统

技术领域

[0001] 本发明涉及利用混合塑料垃圾高效清洁制油的方法及水热反应系统,属于垃圾回收处理领域。

背景技术

[0002] 垃圾的资源化回收利用是一个长期需要解决的技术问题,同时也是一个备受关注的社会问题。废塑料是垃圾的一个重要组成部分,废塑料体积蓬松、占据体积大,根据测算,生活垃圾中废塑料的松散堆积密度为 $55\sim 66\text{kg}/\text{m}^3$ 。含有废塑料的垃圾进行填埋处置时占用库容,又因降解速度慢,严重影响填埋场稳定化过程;而进行焚烧时,极易产生二恶英等严重污染物。现有技术存在对垃圾中的废塑料通过分选富集以提高塑料的含量,然后对其进行热裂解制取油以实现废塑料资源化的方法。然而,尽管国内外对这种废塑料垃圾资源化方式有过尝试,但鲜有从垃圾中分离回收塑料裂解制油成功案例。究其原因,主要是从垃圾中的回收的废塑料是混合的,组成复杂,往往是多种塑料的混合物,通常为PE、PP、PS、PET和PVC的混合物,这些塑料之间以及废塑料与其中混杂的橡胶、纸、织物、木屑等对混合塑料的裂解特性,产物分布有着极其复杂的影响。

[0003] 如上所述,如将从垃圾中回收的混合塑料PE、PP、PS、PET和PVC混合塑料直接进行裂解制油,则产生的燃料油品质低劣,主要由于PET和PVC两个组分裂解产生了大量酸性物质(氯化氢和有机酸)和颗粒状物,易被氧化,性质不稳定,而PE、PP和PS塑料的裂解产物比较理想,全部混合在一起裂解制油的产品品质很差。采用现有分离技术,将PVC和PET与PE、PP和PS分开,非常困难,主要是由于混合塑料上经常附着了油脂、灰土和食物残渣等杂质,使得常见的湿法密度分选和静电分选效率低下,各种塑料的分类回收率低。如采用大量水清洗,干燥后再进行分选,则会造成很高的水耗和能耗,而且分出来的混合在一起的沾有污垢的PET和PVC难以再利用。

[0004] 综上所述,本领域亟需开发一种利用混合废塑料垃圾高效清洁制油的方法及系统以对混合废塑料进行高效回收利用。

发明内容

[0005] 本发明的主要目的在于提供一种利用混合废塑料垃圾清洁制油的方法,该方法能够使混合塑料制备出的燃料油品质高,同时能高效产生高附加值产品,同时三废产生少。

[0006] 本发明的再一目的在于提供一种适用于上述方法中热水解处理的系统。利用该系统能够高效节能的进行所述方法。

[0007] 为实现上述目的,本发明提供一种利用混合废塑料垃圾清洁制油的方法,所述方法包括如下步骤:

[0008] (1) 在温度为 $160\sim 300\text{℃}$ 及压力为 $20\sim 220\text{bar}$ (例如 30bar 、 50bar 、 100bar 、 200bar 等)的条件下,使用碱性水溶液对混合废塑料垃圾进行热水解处理;

[0009] 所述混合废塑料垃圾含PE、PP、PS中的一种或几种,及PET,选择性的该混合废塑料

垃圾还可包括PVC;

[0010] 优选所述混合废塑料垃圾含PE、PP、PS、PET及PVC;

[0011] (2) 将水热处理后的物料中的水相与固相进行分离,将分离得到的固相进行制油。

[0012] 本发明创造性的使用热水解反应对混合废塑料垃圾进行处理,其将混合废塑料垃圾中的PET转化为对苯二甲酸(TA)和乙二醇(EG)等产物而进入水相,而保持PE、PP、和/或PS等塑料固相的品质不受影响,如混合废塑料垃圾中含有PVC时,热水解反应将PVC中的氯转化,进入水相,产生不含氯的中间产物,该中间产物亦可与PE、PP、和/或PS等塑料一同去制油,避免了混合废塑料垃圾中的PET和/或PVC对制油的影响。

[0013] 根据本发明的具体实施方法,在本发明所述方法中,所述碱性水溶液选自Ca(OH)₂水溶液、Ba(OH)₂水溶液、KOH水溶液、NaOH水溶液和CsOH水溶液中的一种或多种,优选NaOH水溶液,进一步优选地,所述碱性水溶液的浓度为0.3mol/L~1.7mol/L。

[0014] 根据本发明的具体实施方式,在本发明所述方法中,所述碱性水溶液与所述混合废塑料垃圾的体积质量比为2~5L:1Kg。

[0015] 本发明所述的制油可参照现有技术进行,优选地,所述制油为裂解产油,更优选地,其包括如下步骤:

[0016] 将步骤(2)所得固相(混合塑料)送入隔绝空气的热裂解反应釜(可通过双螺旋给料机或其他形式给料机,连续式或序批式皆可),在380~460℃下(反应温度取决于混合塑料各组分的比例),在分子筛催化剂(例如HSM5, Y-zeolite等)催化下,经反应转化为裂解油(一般可为10min~1h小时的反应,这取决于反应器形式)。实验表明由本发明转化的高品质的裂解油,完全符合船用燃油标准,处理规模超过5万吨/年时,此外,还可以考虑增加分馏设施,升级产品为汽油、轻柴油和船用柴油。

[0017] 根据本发明的具体实施方式,在本发明所述方法中,当所述混合废塑料垃圾中含有PS,及PE和/或PP时,使用密度分选法将步骤(2)所得固相中的PS与PE和/或PP分开,使用PE和/或PP制油,使用PS进行造粒。由于各类塑料密度不同,可将轻于水的部分(例如PE/PP等混合塑料)与重于水的部分(如PS等)分离,使PS生产更高品质的再生塑料粒子,以实现废塑料垃圾的资源化回收利用。所述密度分选法可参照现有技术进行。

[0018] 根据本发明的具体实施方式,在本发明所述方法中,以步骤(2)中分离得到的水相中的澄清部分为原料制备对苯二甲酸粉末或颗粒,回收对苯二甲酸后含乙二醇的废水可循环利用(例如清洗设备或清洗除杂),然后再进入厌氧系统产沼。如前所述,本发明所述步骤很好的回收利用了PET,分解后的水相澄清液能够生产出高纯度TA粉末或颗粒。

[0019] 根据本发明的具体实施方式,在本发明所述方法中,将步骤(2)中分离得到的水相中的浑浊部分经过过滤和滤饼脱水,将滤饼部分(主要是有机质,包括秸秆、木屑、纸等)分离出来用于厌氧产沼,分离出来的废水可循环利用(例如清洗设备或清洗除杂)。当废水中COD等指标过高时,进入污水系统处理后,循环利用于清洗系统。

[0020] 本发明中水相与固相分离后,静置分层,其上部为澄清部分,下部为浑浊部分。

[0021] 本发明可很好回收利用PET,并可产生出高纯度TA粉末或颗粒、PS再生塑料粒子等高附加值产品,与此同时,当含PVC时,PVC将同时被转化,其中发生断裂反应,将PVC所含的氯元素转化,几乎全部进入水相,使得转化后固相产物用于制油时,如热裂解产油时,几乎不再产生氯化氢,且油产品的品质较好,与PE、PP和PS一同混合热解时不再影响最终油产物

的品质。

[0022] 本发明所述混合废塑料垃圾可包括生活垃圾或厨余垃圾筛上物、堆肥后分离出的塑料,或餐厨垃圾经预处理分离出的塑料和浮渣(以塑料为主)。特别适用于生活垃圾或厨余垃圾筛上物,生活垃圾和厨余垃圾经机械分选(例如滚筒筛、星形筛等)后会产生筛上物,其主要包含混合塑料、橡胶、纸、织物、木屑等,混合塑料是筛上物中体积份数最高,主要有PE、PP、PS、PET和PVC,体积分数占到70%以上,也是回收价值最高的部分。为更好的使生活垃圾或厨余垃圾筛上物适用于本发明,本发明可对所述筛上物进行前处理,其包括对筛上物进行破碎筛分,以去除所述筛上物中的无机物(例如骨头、瓦片、砂石等,可将其填埋),然后进行清洗除杂,以去除混合塑料表面粘着的油脂和有机物。对于所述筛上物中的有机质部分例如秸秆、纸和木屑等是厌氧产沼项目需要提高回收比例的部分,但若单独分离这部分,经济性较差,但与本发明相结合,分离有机质去厌氧产沼,混合塑料用于高效清洁裂解制油,其经济性更好,此外由于筛上物的有机质部经过了碱式热水解,破坏了这些有机质的表面结构,改变了表面的憎水性,再进行厌氧处理,可提高产沼率,降低停留时间。本发明中产生的废水可用于所述清洗除杂,以减少废水的产生。

[0023] 另一方面,本发明提供一种应用于前述方法中热水解处理的水热反应系统,所述水热反应系统包括至少两只水热反应器、碱性溶液储罐、待处理混合废塑料垃圾储罐及收集器,所述碱性溶液储罐通过管路分别与每只水热反应器连接,所述待处理混合废塑料垃圾储罐分别通过螺旋输送机与每只水热反应器的入口相连,在所述待处理混合废塑料垃圾储罐的每个出口处设有控制物料出入的挡板;每只水热反应器内设有盘管,且每只水热反应器的出口处设有与其相连的换热器,每只水热反应器内的盘管的出口(位于水热反应器下方)与该换热器的介质入口相连,多只水热反应器中的每只水热反应器内的盘管入口(位于水热反应器上方)与该换热器的介质出口彼此间首尾相连(如以两只水热反应器为例,即与第一只水热反应器相连的换热器的介质出口与第二只水热反应器内的盘管的入口相连,与第二只水热反应器相连的换热器的介质出口与第一只水热换热器内的盘管入口相连),每只水热反应器的出口通过与其相连的换热器后与所述收集器相连。收集器用于收集回收热量后的固相和水相。

[0024] 本发明所述水热反应系统可应用于前述方法中热水解处理,能使水热反应高效节能的进行。

[0025] 根据本发明的具体实施方式,所述系统包括2只所述水热反应器,分别为第一水热反应器及第二水热反应器,与第一水热反应器相连的换热器的介质出口与第二水热反应器内的盘管的入口相连,与第二水热反应器相连的换热器的介质出口与第一水热换热器内的盘管入口相连。

[0026] 根据本发明的具体实施方式,所述系统包括3只所述水热反应器,分别为第一水热反应器、第二水热反应器及第三水热反应器,与第一水热反应器相连的换热器的介质出口与第二水热反应器内的盘管的入口相连,与第二水热反应器相连的换热器的介质出口与第三水热换热器内的盘管入口相连,与第三水热反应器相连的换热器的介质出口与第一水热换热器内的盘管入口相连。

[0027] 前述介质可根据实际情况选取,通常为导热油。本发明通过设置至少两只以上的水热反应器,并通过换热器与盘管将水热反应器连接起来,使得热水解反应能够高效节能

的进行。具体地以3只水热反应器为例,当热水解反应在第一水热反应器中发生时,向第二反应器中输入混合废塑料垃圾及碱性水溶液,当第一反应器中的热水解完成之后,热的含有TA溶液通过阀门被注入与其相连的换热器,这产生快速的压力降低并且部分含TA溶液中的水被蒸发,水的相变极大的提高了热转化效益,含TA溶液中的大部分废热通过相变换热被换热器转移去加热导热油,该导热油被输送到第二反应器来增补热量,引发第二反应器中的水解反应,当水解工艺在第二反应器中发生时,向第三反应器中输入混合废塑料垃圾及碱性水溶液,当第二反应器中的水热反应完成之后,热的含TA溶液通过阀门被注入与其相连的换热器,含TA溶液的废热被转移去加热导热油,该导热油被输送到第三反应器来增补热量,随着补充的热量,第三反应器的水解反应被引发,在第三反应器的热水解反应进行的过程中,启动向第一反应器中输入混合废塑料垃圾和碱溶液的步骤,当第三反应器中的热水解反应完成后,含TA溶液中的废热被转移至第一反应器以补充第一反应器中第二个循环的热水解的热量。通过这种对热量的循环利用方式,本发明热水解反应能量效率将比常规的水热处理提高至少15~30%。

[0028] 根据本发明的具体实施方式,所述系统还包括驱动所述螺旋输送机的电机。

[0029] 根据本发明的具体实施方式,在所述系统中,每只水热反应器均设有压力表。

[0030] 根据本发明的具体实施方式,在所述系统中,每只水热反应器均设有爆破片。

[0031] 综上所述,本发明提供了利用混合塑料垃圾高效清洁制油的整体工艺及水热反应系统,特别适合于生活垃圾或厨余垃圾综合处理中筛上物的高效利用,目前大多数同类项目的筛上物需付费去焚烧项目,而采用本工艺,不仅避免了混合废塑料中的PET、PVC对油品质的不利影响,能高效清洁制油,还可产生高附加值的产品,例如TA粉末或颗粒,PS再生塑料,并且还能同时利用筛选物中的有机质进行厌氧发酵,提高此类项目的经济性,同时实现了更好的资源循环利用。

附图说明

[0032] 图1为本发明实施例1的工艺流程图。

[0033] 图2为本发明实施例1所使用的水热反应系统,其中,图2中标号具有如下意义:

[0034] 1:#1挡板;2:#1螺旋输送机;3:#1进阀;4:#1水热反应器;5:#1出阀;6:#2挡板;7:#2螺旋输送机;8:#2进阀;9:#2水热反应器;10:#2出阀;11:#3挡板;12:#3螺旋输送机;13:#3进阀;14:#3水热反应器;15:#3出阀;16:导热油;17:盘管;18:待处理混合废塑料垃圾储罐;19:氢氧化钠溶液储罐;20:收集器。

具体实施方式

[0035] 为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解,现结合具体实施例对本发明的技术方案进行以下详细说明,应理解这些实例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。实施例中,各原始试剂材料均可商购获得,未注明具体条件的实验方法为所属领域熟知的常规方法和常规条件,或按照仪器制造商所建议的条件。

[0036] 实施例1

[0037] 本实施例提供利用混合塑料垃圾高效清洁制油的整体工艺及水热反应系统,所述整体工艺的流程如图1所示,筛上物(本实施例筛上物为厨余垃圾经破袋后通过滚筒筛得到

的,主要成分是塑料(含有PP、PE、PS、PET及PVC)、纸张、竹木,还包括骨头、瓦片、以及附着在物料上面的沙石,其中混合塑料部分体积分数超过70%。)通过破碎筛分,去除骨头、瓦片和沙石等无机物,取得废塑料、废纸张、竹木等原料;进行下一步清洗除杂,去除表面粘着的油脂和其他有机物;下一步通过热水解,将PET转化为对苯二甲酸(TA)和乙二醇(EG)等产物(水相),将PVC中的氯转化,进入水相,产生不含氯的中间产物,而保持PE/PP//PS等塑料(固相)的品质不受影响,然后分离水相(含澄清液和悬浮液)和固相(主要是PP、PE和PS),将所得固相进行热裂解制油,水相分层后,澄清的水相部分(富含TA和EG)进入TA生产和分离装置,以生产TA粉末/颗粒,含有EG的废水回到清洗除杂设备利用;浑浊的(悬浮的)水相部分经过过滤和滤饼脱水,将有机质部分(滤饼部分)分离出来用于厌氧产沼,分离出来的废水回到清洗除杂部分循环利用;当废水中COD等指标过高时,进入污水系统处理后,循环用于清洗系统。

[0038] 图2为应用于本实施例方法的水热反应系统,所述系统包括3只水热反应器,即#1水热反应器4(第一水热反应器)、#2水热反应器9(第二水热反应器)、#3水热反应器14(第三水热反应器)、氢氧化钠溶液储罐19(碱性溶液储罐)、待处理混合废塑料垃圾储罐18及收集器20,所述氢氧化钠溶液储罐19通过管路及#1进阀3、#2进阀8及#3进阀13分别与#1水热反应器4、#2水热反应器9及#3水热反应器14连接,待处理混合废塑料垃圾储罐18分别通过#1螺旋输送机2、#2螺旋输送机7及#3螺旋输送机12分别与#1水热反应器4、#2水热反应器9及#3水热反应器14的入口相连,在所述待处理混合废塑料垃圾储罐18的每个出口处分别设有控制物料出入的#1挡板1、#2挡板6及#3挡板11;3只水热反应器内均分别设有盘管17,且3只水热反应器的出口处分别设有通过#1出阀5、#2出阀10、#3出阀15与其相连的换热器,每只水热反应器内的盘管的出口(位于水热反应器下方)与该换热器的介质(导热油16)入口相连,每只水热反应器内的盘管入口(位于水热反应器上方)与该换热器的介质出口彼此间首尾相连,即与#1水热反应器4相连的换热器的介质出口与#2水热反应器9的盘管的入口相连,与#2水热反应器9相连的换热器的介质出口与#3水热反应器14的盘管入口相连,与#3水热反应器14相连的换热器的介质出口与#1水热反应器4的盘管入口相连,每只水热反应器的出口通过与其相连的换热器后与所述收集器20相连,#1螺旋输送机2、#2螺旋输送机7及#3螺旋输送机12共用一台电机,3只水热反应器上均设有压力表和爆破片。收集器20用于收集回收热量后的固相和水相。

[0039] 按如下方式运行前述水热反应系统,开启#1挡板1,并且将破碎筛分及清洗除杂后的混合废塑料垃圾加入到待处理混合废塑料垃圾储罐18中,电机驱动#1螺旋输送机2将待处理混合废塑料垃圾从储罐输送到#1水热反应器4中,此时,两个另外的#2挡板6和#3挡板11保持关闭状态;当供给的混合废塑料垃圾达到5Kg,关闭#1挡板1;氢氧化钠溶液储罐19中的NaOH溶液通过#1阀门3加入到#1水热反应器4中,该NaOH溶液的浓度为0.3mol/L;加入的体积为20L;接着,该反应器被加压到22bar并且加热到200℃引发水解反应,并总共持续2~3小时,在该水热反应步骤中,PET被转化成高纯TA,没有从其他塑料等而来的有害副产物。通过该水热反应,TA能够达到高达98%的转化率。当水解反应在#1水热反应器4中发生时,向#2水热反应器9中输入混匀的混合废塑料垃圾,开启#2挡板6,关闭#1挡板1和#3挡板11。驱动三个螺旋输送机的电机从驱动#1螺旋输送机2切换到驱动#2螺旋输送机7,以将混匀的混合废塑料垃圾输送到#2水热反应器9,在输入的混匀的混合废塑料垃圾达到5Kg,关闭#2

挡板6,氢氧化钠溶液储罐19中的NaOH溶液通过#2阀门8加入到#2水热反应器9中,其体积为20L。#1水热反应器4中的水解完成之后,热的含TA溶液通过#1阀门5被注入换热器,这产生快速的压力降低并且部分含TA溶液中的水被蒸发,水的相变极大的提高了热转化效益,含TA溶液中的大部分废热通过相变换热被转移去加热导热油,该导热油被输送到#2水热反应器9来增补热量,随着补充的热量,#2水热反应器9的水解反应被引发,并且按在#1水热反应器4中相同的条件进行。当水解反应在#2水热反应器9中发生时,向#3水热反应器14中输入混匀的混合废塑料垃圾,开启#3挡板11,关闭#1挡板1和#2挡板6,电机从驱动#2螺旋输送机7切换到驱动#3螺旋输送机12,以将混匀的混合废塑料垃圾输送到#3水热反应器14中。在输入的混合塑料垃圾达到5Kg,关闭#3挡板11,氢氧化钠溶液储罐19中的20L NaOH溶液通过#3阀门13加入到#3水热反应器14中,当#2水热反应器9中的水解完成之后,热的含TA溶液通过#2阀门10被注入换热器。TA溶液的废热被转移去加热导热油16,该导热油被输送到#3水热反应器14中的盘管以补充热量,随着补充的热量,#3水热反应器14的水解反应被引发,并且按在与#1反应器4中相同的条件进行。在#3水热反应器14的水解反应进行的过程中,启动如前所述的向#1水热反应器4中输入混匀的混合废塑料垃圾和NaOH溶液的步骤,当#3水热反应器14中的水解反应完成后,TA溶液中的废热被转移至#1水热反应器4以补充#1水热反应器4中第二个循环的水解反应的热量。在随后水热反应中,部分热量从发生在前一反应器4中前一水热反应中回收。通过这种方式,所设计的能量效率将比常规的水热处理提高至少15~30%。

[0040] 水热处理后的物料通过分离得固相和水相(混合塑料,水相静置分离得到澄清部分(富含TA)、浑浊部分(悬浊液,富含有机物)。澄清液富含TA的可和无机酸混合以回收TA;悬浊液经过滤后,滤饼可以用于厌氧产沼,充分利用厂内有机物处理设施(例如将有机物加入厨余垃圾/餐厨垃圾的厌氧产沼系统,增加沼气产量),产生的废水部分可以用于清洗除杂,部分高COD的需要进入污水处理系统;固相产物是裂解制油的理想原料,用于生产CST180标准以上的船用燃油,如果规模大于5万吨每年,可以增加分馏塔,生产附加值更高的汽油、轻柴油和船用燃油。

[0041] 该示意图仅显示了3个反应器的组合,但是该方法适用于2只及以上的反应器,这取决于使用者的需要。

[0042] 分离出的混合塑料经干燥后,通过双螺旋给料机将混合塑料送入隔绝空气的连续式热裂解反应釜,在420℃下,在分子筛催化剂Y-zeolite催化下,经30分钟的反应,转化为高品质的裂解油,达到CST180船用燃油标准以上的品质,具体如下表1所示:

[0043] 表1

项目	所测数值及方法
密度	(15°C,Kg/l)不高于0.985 ASTMD1298/4052
运动粘度	(50°C,CST)不高于180 ASTM D445
灰分 (m/m,%)	不高于0.10 ASTM D482
残碳 (m/m,%)	不高于15 ASTM D189/D4520
[0044] 倾点 (°C)	不高于24 ASTM D97
水分 (v/v,%)	不高于0.5 ASTM D95
闪点 (开口, °C)	不低于66 ASTM D93
含硫 (m/m,%)	不高于3.5 ASTM D4294/D2622
总机械杂质含量 (m/m,%)	不高于0.10 ASTM D4870/IP 375
钒含量 (ppm)	不高于150 AAS/ICPES/IP377MOD /ASTM1548

[0045] 对比例1

[0046] 直接将实施例1清洗除杂后混匀的混合废塑料垃圾按实施例1的方法进行裂解制油反应,混合塑料直接热裂解的产物,其总机械杂质含量高不满足CST180标准要求,需要将PET热裂解产生的淡黄色粉末过滤掉,且这部分过滤出的固体残渣(以有机酸为主要成分)有强烈刺激性气味难以利用。PET在以上热裂解条件下,产生大量固相有机酸;PVC热裂解会产生副产品氯化氢。更重要的是PET和PVC热裂解产生的有机酸及氯化氢产物,将对催化剂的寿命有不利影响,并对裂解设备有腐蚀作用,特别是PVC裂解的副产物氯化氢与物料中水分加热产生的水蒸气结合,对设备有强腐蚀性。有机酸和氯化氢残留在油产物中也会影响油的品质,稳定性及其利用。

[0047] 对比实施例1可以看出通过本发明,第一,筛上物中的混合塑料和有机质均得到最大程度的回收利用,且其产物TA、船用燃油品质和生物沼气品质好,附加值高;第二,针对筛上物中的混合塑料部分,复式热水解+裂解制油工艺,有效地避免了PET和PVC裂解产物对设备和催化剂的严重影响,增加了TA产品,并使得油产品达标且更稳定。

[0048] 最后说明的是:以上实施例仅用于说明本发明的实施过程和特点,而非限制本发明的技术方案,尽管参照上述实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解:依然可以对本发明进行修改或者等同替换,而不脱离本发明的精神和范围的任何修改或局部替换,均应涵盖在本发明的保护范围当中。

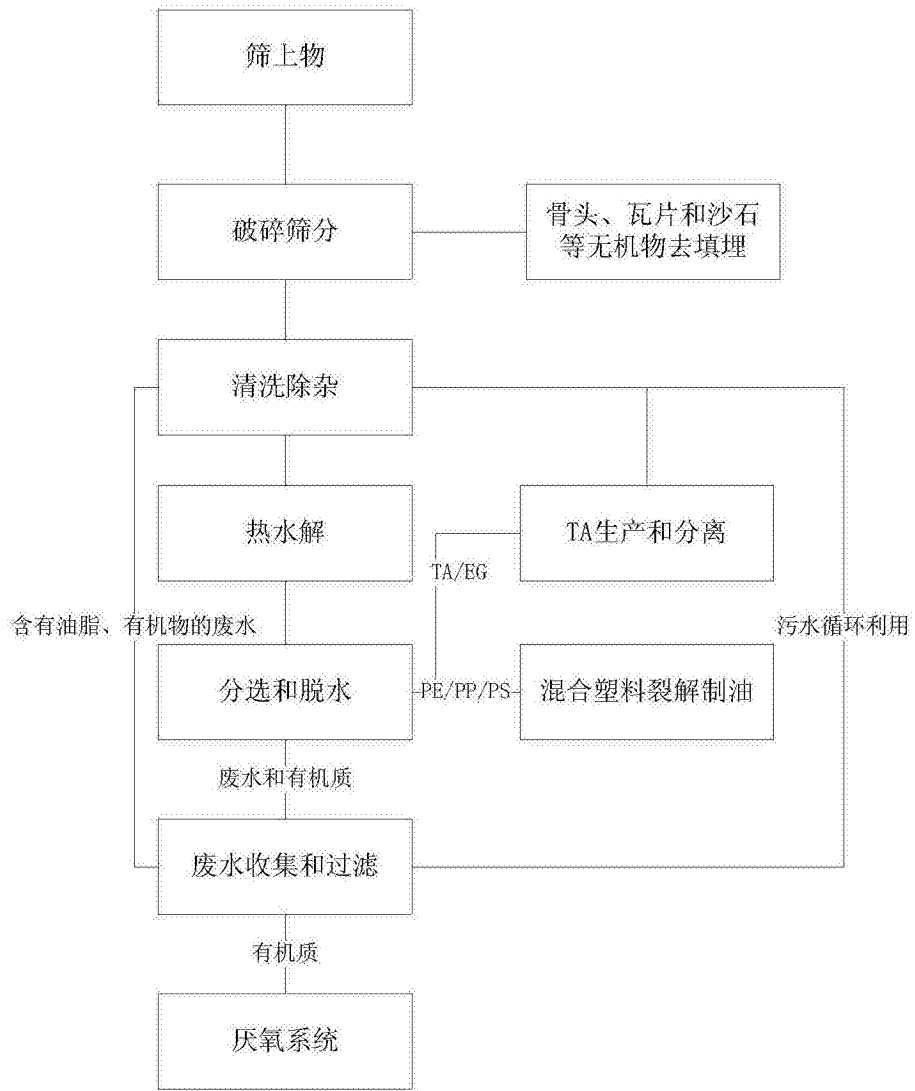


图1

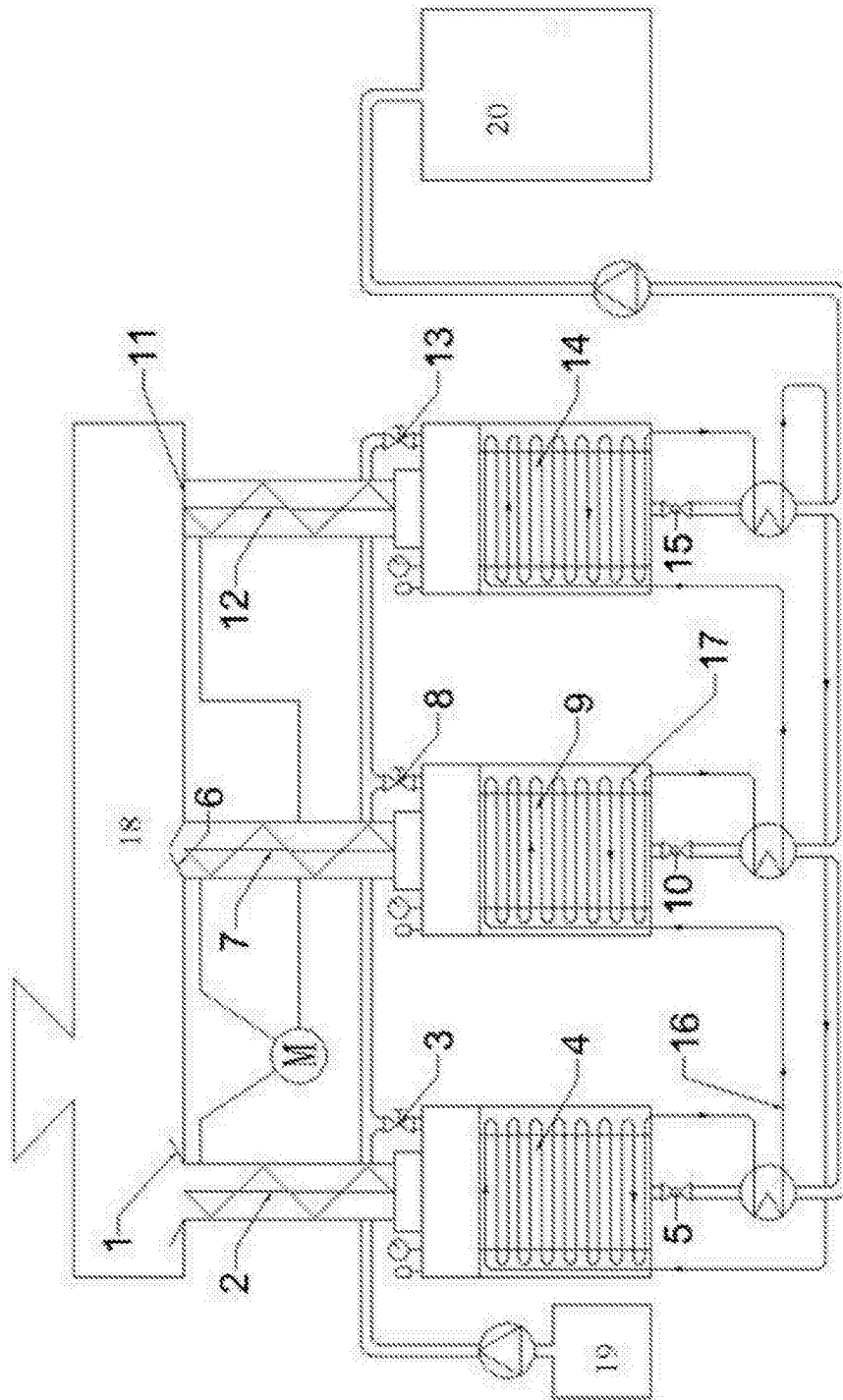


图2