

废塑料-煤共处理液化的研究进展*

赵 鸣**¹, 李凤起¹, 朱诚身²

(1. 太原理工大学矿业工程学院, 太原, 030024; 2. 郑州大学材料工程系, 郑州, 450052)

摘要:煤和废塑料共处理液化是一种新的煤直接液化技术。它的主要特点是利用废塑料作为主要的氢来源, 本文介绍了目前已取得的一些主要进展。并指出了下一步工作的方向。

关键词:共处理; 废塑料; 煤炭直接液化; 加氢

引言

简单的说, 所谓煤的直接液化就是在适当的条件下借助于催化剂、溶剂油等, 强行打开煤中的芳环, 生成自由基碎片。这些碎片在“自由氢”供应的条件下和氢结合生成稳定的链状碳氢化合物, 也就是通常所说的“人造石油”。如果氢不存在或数量太少, 生成的自由基碎片就会缩聚生成更大分子量的高分子不溶物, 所以煤的直接液化的实质就是煤加氢变成可满足市场需求的工业燃料油。目前煤直接加氢液化的研究虽已开发了多种工艺, 并进行了商业性试运转, 但由于直接液化生产燃料油的成本还不能跟石油开采加工相比, 所以煤直接液化一时还难以实现商业化生产。如何设法降低煤直接液化油的生产成本, 一直是研究者努力的主要方向。由于煤直接液化时加氢是必不可少的, 且加“氢”费用大约占直接成本的 30%, 所以设法降低氢耗量一直是煤直接液化研究的一个重点。

降低氢耗量的途径有二条: 一是改革工艺流程, 如德国 IG 新工艺比老工艺降低氢耗量近 20%, (从 7.3% 降到 5.5%)^[1]; 二是寻找新的供氢来源, 这包括石油渣油、废塑料或废橡胶为氢源的共处理工艺以及用水做氢源的煤的化学液化工艺等^[2]。

煤与废塑料共处理技术就是利用煤直接液化技术将煤和废塑料的混合物转变成气态、液态产物。在反应过程中, 将煤和高分子废弃物共液化, 因为高分子废弃物中含有大量可供转移的氢原子, 废弃物会向煤裂解产物进行氢转移, 使煤部分甚至全部液化。由于废塑料是煤液化时的主要供氢者, 从而可以大大减少煤液化时的氢气耗量, 同时, 反应条件也相对较温和。该技术的主要优点一是有利于解决日益严重的“白色污染”, 为高分子废弃物的无害化利用找到一条切实可行的出路, 环保、生态效应明显; 二是大大降低了煤液化的氢耗量和直接生产成本^[2]。

1 煤和废塑料共处理液化的理论和实践

对煤的加氢裂解液化和塑料的热裂解反应过程已进行了大量的研究^[3~7], 由于煤和废塑料的基本结构链都是碳氢链, 在热裂解过程中, 某些不够牢固的 H 会发生断裂, 在适当催化剂作用下, 这一热解反应将会激烈进行, 结果生成大量的 H_2 、 H^+ 、 PE^+ (聚乙烯)、 PP^+ (聚丙烯) 等碎片和离子

作者简介:赵 鸣 副教授, 1957 年生, 1982 年毕业于广州中山大学高分子化学专业, 现主要从事煤炭的分选加工、转化等方面的研究。作为主要研究人员和课题负责人, 承担过国家攻关课题和省基金课题多项, 获国家科技进步三等奖, 煤炭科技进步二等奖, 在国内外刊物发表研究文章十余篇, 参与编写专著两部, 教材一部;

* 山西省自然科学基金资助项目 编号 971015;

** 通讯联系人

化的煤碎片等中间产物,如反应条件合适,离子化的煤碎片会和 H_2 或 H^+ 迅速结合生成稳定的煤碎片,这些煤碎片在热解催化作用下,会发生进一步分裂,生成分子量更小的离子化碎片。这些离子化碎片和 H_2 或 H^+ 迅速反应生成稳定化合物。这个过程可持续进行下去,直到固态的煤大部分都变成液态物甚至气态物。这一过程和煤催化加氢直接液化的反应过程基本相同,主要区别是,煤-废塑料共处理液化时所需氢的主要来源是废塑料热降解过程中产生的氢。另外,在反应体系中除煤碎片外,还有大量的离子化的废塑料碎片,这些碎片和煤碎片彼此间也会发生反应,生成稳定的或不稳定的化合物。因此,共处理液化和煤直接液化相比,反应中间产物更多、更复杂,相应的平行反应也更多,所以在共处理液化过程中,对反应条件等的要求更严格,催化剂的作用也显得更为重要。

可以认为,煤-废塑料共处理液化技术是从废塑料液化处理技术发展起来的。从 70 年代开始,随着环境保护要求越来越高,人们逐渐感到对 PE、PP、PLDE(低分子聚乙烯)等难以自然降解的聚合物,用填埋法处理不是好办法,应该采用适当的方法使它们能得以再循环利用,于是利用煤直接液化的原理开发出一系列利用废塑料生产液化油和化工单体的专利技术,同时开发了一系列专用催化剂和建成了一些试生产线^[8]。在这个过程中 Venkatesh 等人发现废塑料在催化热解过程中产生的氢具有较好的活性,于是对煤-废塑料共处理液化过程中的“供氢作用”开始进行研究^[9]。以后, Taghiei^[10]和 Anderson^[11]等对不同煤种和不同废塑料的共处理液化进行了较为详尽的研究。Lin 等人利用 TG、GC、MS 等现代分析仪器对共热解催化液化过程进行了研究^[12]。Luo^[13]等分别对共处理液化的反应气氛、催化剂的选择和作用、煤和废塑料配比、彼此间的相互作用、反应时间等进行了较为深入、详尽的实验室研究。由于作为城市固体垃圾的废塑料,主要为(PE、PS、PET 和 PP)属于富含碳氢元素的高分子物料,而且和液化原料煤相比有较高的 H/C 原子比,废塑料具有适于液化的分子链结构,因此,废塑料和煤共液化是废塑料回收利用生产清洁燃料和有用化学品的合理选择。煤炭的丰富储量和洁净煤技术发展可以有效减少废塑料转化利用技术投资的经济风险。

2 影响煤和废塑料共处理液化效果的主要因素

2.1 煤和废塑料种类的选择

Hodck 等研究表明^[14,15]共处理液化的优先煤种和煤直接液化的优先煤种是一致的。被重点研究过的煤有 Illinois No.6 等, Wyodak 次烟煤, Black Thunder 煤, DECS-6 煤, 兖州高硫煤等。被重点研究过的废塑料有 PCS(post-consumer plastic) PP(聚丙烯)、PE(聚乙烯)、PET(聚苯乙烯)等。Orr^[15]等人的研究结果表明,不同品种的塑料的裂解加氢液化的性能有很大的不同,至于哪种塑料更适于和煤共液化处理需作进一步详细研究。就共处理液化效果讲,当废塑料中存在共轭大 π 键时,它和煤的相容性较好,由此可以部分解释共处理液化反应的产率和转化率通常是芳烃 > 烯烃 > 烷烃。由于在通常条件下废塑料和煤共液化的效果较差,总转化率仅 70% 左右。所以开发热裂解活性更强的催化剂和共液化工艺是当前研究的主要方向。

2.2 煤和废塑料配比的影响

煤和废塑料共处理时两者的配比对反应结果影响很大。从 Wyodak 煤和废塑料不同配比研究得到的结果看^[16]。当煤和塑料 HDPE(高分子量聚乙烯)为 1:1 时,煤的转化率下降;“共处理”时沥青烯产量增加,这可能是因为煤和塑料在高温下各自生成的自由基彼此结合的结果。当 HDPE 的添加量大于 30%, 沥青烯的生成量增加,如 HDPE 的添加量小于 30%, 煤的转化率将大于 85%。所以,在考虑“共处理”效果时 HDPE 的添加量一般认为在 10%~20% 为宜。限制废塑料的用量在

这儿就意味着较大幅度的提高煤的转化率。

在煤-废塑料共处理液化反应中有时可以观察到协同作用。研究表明,反应过程是否存在较强的协同作用,除了与所用样品和选择的催化剂有关外,主要取决于煤和废塑料的配比。

2.3 催化剂的影响

对煤-废塑料的共处理液化来讲,催化剂的作用是非常重要的。选择什么样的催化剂效果较好,以及这些催化剂在共处理液化过程中的作用等一直是研究的重点^[17,18,12,13]。概括的讲,共处理所用催化剂主要是那些有利于碳氢链断裂加氢的物质。它们的催化活性顺序大致为: $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-} > \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-} > \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-} >$ 不用催化剂。一般讲液化和共液化所用催化剂大致相同,其催化活性趋势也是一致的,但由于“共处理”体系液化过程更复杂,有时会出现严重例外。例如对 Blind Canyon DECS-6 煤和 PHDE 共处理液化实验时,对不同催化剂使用效果的研究中发现,在 420℃ 的反应条件下,使用 HZSM-5 Zeolite(沸石分子筛)催化剂时共处理降解反应速度比使用 NiMo/Al₂O₃ 和 SiO₂/Al₂O₃ 混合催化剂要快大约十倍。表明这种催化剂对煤-废塑料共处理液化过程影响相当有限。这表明“共处理”液化过程产生的“中间产物”和煤单独直接液化时产生的“中间产物”有很大的不同,其次也可能是受高分子聚合物结晶度的影响。另外使用 HZSM-5 催化剂虽可以大大提高反应速度,但其生成的液化产物中轻质油产率较低,而以芳香族为主的重质物产率较高。这一事实也证明,不仅二者的反应历程和中间产物是不同的,而且煤-废塑料之间还存在较强的相互作用。

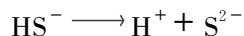
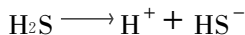
2.4 溶剂的影响

Luo 等研究了溶剂对共处理的影响^[13,19]。实验表明,当 PE、PPE 和 APC 塑料和 Black Thunder 煤“共处理”时,用四氢萘或四氢萘跟石油渣油混合物作溶剂时,液化油收率最高。如单独使用 waste oil 或干脆不用溶剂,则收率较低,从试验结果的分析研究看,似乎溶剂中同时存在较多的脂肪族和芳香族物质,其溶剂作用相对较大。由于液化油产品一般被分成汽油(BP < 220℃)煤油(BP 220~275℃)重油(BP 275~550℃),所以,对煤-废塑料“共处理”液化过程而言,溶剂的结构组成最好是既包括芳香结构组分,也包括沥青烯结构组分。

2.5 气氛的影响(加氢问题)

在煤-废塑料共处理液化时,反应气氛的实质是反应体系中氢分压的大小。反应气氛是非常重要的。Palaniraja^[16]等对此作的研究表明,和煤单独液化相比,共液化处理可大大降低氢耗量。(反应体系的冷氢压从 6.89Pa 降低到 0.69Pa~1.38Pa),但完全不加氢气,则反应的转化率和液化油的产率都较低。目前氢压对共处理液化的影响是一个需认真研究的问题,以使废塑料和煤热解加氢反应彼此促进,产生协同效应,在催化剂作用下达少量佳效果^[20]。

也可以考虑用水或 CO/H₂O 作反应气氛。此时水的表现和催化剂差不多,一般认为这是生成 H₂S 之故。



反应生成的 H⁺有较强的反应活性,在“共处理”液化过程中硫化氢的催化作用机理和煤直接液化时是类似的。

3 目前煤-废塑料共液化工工艺开发研究的重点和难点

3.1 氢转移和协同效应

废塑料是富含氢元素的有机聚合物,又具有适宜液化的高分子链状结构。进行煤和废塑料共液化研究的主要出发点就是将聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)等聚烯烃废塑料裂解时放出的氢用于煤的热解加氢反应。所以如何在共处理过程中有效地将部分脂肪氢转移到煤上是该工艺成败的关键。如果工艺条件不适当,氢转移和加氢反应就不能很好进行,煤热解生成的自由基碎片就可能发生缩合反应,导致油收率大大降低和生成大量难以处理的“副产品”。换句话讲,判断共处理液化的工艺条件是否合适,就是看它是否能使废塑料的裂解和煤的催化热解达到协调一致,即所谓的协同效应^[21]。

由于塑料聚合物的裂解温度比煤的催化热裂解温度低、而且塑料在热分解之前已处于熔融状态,所以要适当提高反应温度,使废塑料和煤的热解反应的温度区间能够重叠而产生协同作用。

3.2 二段式处理工艺

由于塑料能在较低温度下完成热裂解反应而且基本不受氢分压的影响,塑料的分子链的无规则断裂主要以内部氢对自由基的饱和和分子重排反应为主^[6],而煤的加氢热解反应和氢分压关系很大,反应温度也要高得多,在一个反应器中往往难以兼顾,所以 Mulgaonkar 等人提出了二段式工艺。Mulgaonkar^[22]用 waste oil 和 2.5%HDPE 在短接触时间内(2 s~8 s)得到的热解液体产物和煤混合后共液化。结果表明,煤和废塑料、waste oil 共处理的总转化率在 80%以上,油收率超过了 60%。在他的工作基础上,为加速氢在共处理过程中的转移,降低氢气消耗量,Anderson^[23,24]等进一步研究用于煤和废塑料的二段式工艺。第一步将塑料进行热裂解得到液态物(PDL),然后将这些高氢含量的PDL用于第二次煤液化。为了提高PDL对煤的溶解度,在体系中又添加了一种多环芳烃(PCAH)作为载氢和供氢溶剂,使PDL中的氢先转移到PCAH,生成氢化芳烃。这些氢化芳烃能大大增加煤热解碎片的氢传递。由于PDL和PCAH的协同作用,使得煤液化的转化率大大提高。目前作者也正在山西省基金委资助下,从事类似的开发研究。

3.3 塑料的结焦问题

由于塑料的热导性差,熔融物粘度大,所以反应器内物料容易因温度不均导致结焦,使物料粘壁产生积炭。这是影响共处理液化效果的一个重要原因。为了改善传热和传质条件,减少反应器中物料的粘附和结渣,可以采用搅拌和加溶剂等措施,另外,适当延长加热时间也有利于改善废塑料在传热方面的不利影响。Ding^[24]等的研究表明,良好的搅拌措施可使物料受热更均匀,大大减轻结焦,挂渣现象。可促使煤沥青烯和前沥青烯油的进一步转化。

3.4 反应机理的研究

Ades^[25]等从加成反应的角度对PE和PPE和煤共液化反应进行了机理研究,用氢转移的难易程度初步定性的解释了煤和PPE共液化时的油收率高于煤和PE共液化时的油收率这一事实(参见本文2.1)。Ades认为造成这一结果的主要原因是:(1) $\text{PPE}^+ - \text{C}$ 键较 $\text{PE}^+ - \text{C}$ 更易断裂;(2) $\text{PPE}^+ - \text{甲苯体系}$ 比 $\text{PE}^+ - \text{甲苯}$ 的加成重排势垒大;(3)从PPE链到 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 -$ 基的氢转移距离较PE链到 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 -$ 距离稍长,即PPE-煤体系较PE-煤体系的协同作用更大。

由于共处理反应机理较煤的直接液化要复杂的多,这方面更深入的研究有待于今后的进一步探讨。

4 结束语

高分子废弃物是一种不易自然降解的固体污染物,难以用填埋法对它们进行无害化处理。利用

它作为煤液化的主要供氢者是一种较好的技术措施,这不仅可以缓和煤直接液化的反应条件,降低煤液化油的生产成本(可低于 20 美元一桶),还可以有效消除环境污染。目前,国内外这方面的研究都是刚刚起步,对煤和废塑料在液化过程中的相互作用机理了解还很不够。目前主要存在的问题是煤的液化转化率、产品油收率都偏低,还没有研究出一种较好的“共处理”催化剂,共处理反应体系中还必须有一定的初始氢分压,否则,液化效果就很差等。今后共处理液化技术的开发研究的重点将主要是煤-废塑料的相互作用、合适催化剂的制备、催化剂作用机理、共处理反应机理、反应气氛的选择等领域。我国是世界上最大的煤炭生产和消费国,塑料的生产和消费也居世界先列。如何实现煤炭洁净利用^[26],有效治理“白色污染”,是我国能否实现可持续发展的重要措施,因此,进行中国煤-高分子废弃物共处理液化研究是一项很在意义的工作。

参考文献:

- [1] 郭树才·煤化工工艺学·北京:化学工业出版社,1993.
- [2] M·A 埃利特编·煤利用化学·北京:化学工业出版社,1988.
- [3] 唐敖庆·高分子反应统计动力学·北京:科学出版社,1985,366.
- [4] Neded J·Fuel, 1994, 39(2):576~580.
- [5] Miuin·化学工论文集(日), 1994, 20(6):918~925.
- [6] 艾伦 N S 等·聚烯烃塑料的降解与稳定·北京:轻加工出版社,1989,67~71.
- [7] Luo M S·Effect of reaction parameters and catalyst type on waste plastics liquefaction and coprocessing with coal Fuel processing. 49(1996):177~197.
- [8] 冀 星·石油化工,1997,26(8):564~570.
- [9] Venkatesh K R, Hu J, Tierney J W, et al·ACS Div Fuel Chem Prepr, 1995, 40(4):788~792.
- [10] Taghiei M M, Huggins F E, Huffman G P·ACS Div Fuel Chem Prepr, 1993, 38(3):810~815.
- [11] Anderson L L, Tuntawiroon W·ACS Div Fuel Chem Prepr, 1993, 38(3):816~820.
- [12] Liu Kui, Meuzelaar Henk L C·Fuel Processing Technology, 1996, 49:1~15.
- [13] Luo M S, Curtis C W·Fuel Processing Technology, 1996, 49:91.
- [14] Hodek W·In:Proceedings of 6th Int Conf on Coal Science·UK:Newcastle-Upon-Tyne, 1991. 782.
- [15] Orr E C, Tuntawiroon W, Ding W B, et al·ACS Div Fuel Chem Prepr, 1995, 40(1):44~50.
- [16] Palaniraja S·Liquefaction of lignocellulosic and plastic waste with coal using carbon monoxide and aqueous alkali fuel processing. 49(1996):219~323.
- [17] Joo H K, Curtis C W·ACS Div Fuel Chem Prepr, 1995, 40(3):643.
- [18] Feng Z, Zhao J, Rockwell J, et al·Fuel Processing Technology, 1996, 49:17~30.
- [19] Pradhan V R, Comolli A G, Lee L K, et al·ACS Div Fuel Chem Prepr, 1995, 40(1):82.
- [20] Kim J Y, Reucroft P J, Pradhan V R, et al·Fuel Processing Technology, 1997, 50:49~55.
- [21] Yanaguchi H·In:Proceedings of 9th Int Conf on Coal Science Essen, Germany:[s.n.], 1997. 7~12.
- [22] Mulgaonkar M S, Kuo C H, Tarer A R·ACS Div Fuel Chem Prepr. 1995, 40(3):638.
- [23] Anderson L L, et al·In:Proceedings of 9th Int Conf on Coal Science Essen, Germany:[s.n.], 1997. 7~12.
- [24] Ding W B, Tuntawiroon W, Liang J, et al·Fuel Processing Technology, 1996, 49:49~63.
- [25] Ades H F, Subbaswamy K R·Fuel Processing Technology, 1996, 49:207~218.
- [26] 朱晓苏·煤炭转化, 1998, 2.

Study on the Co-pressing and Liquefaction Technology of Coal and Waste Plastics Present Research

ZHAO Ming¹, YIN Shou-ren¹, ZHU Cheng-shen²

(1. Coal Mining College, Taiyuan University of Technique, Taiyuan 030024, China;

2. Department of Material Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: This paper introduced a new direct liquefaction way of co-liquefaction of coal-plastic mixtures. The research about the co-liquefaction of coal-plastic mixtures was a new development technique in the coal conversion fields. It's characteristic is that the waste plastic mixtures were used as main supply of hydrogen material. This paper also presented the recent progress on the technique especially the main effecting factors about the result of coal-plastic mixtures co-liquefaction. Further important research subjects were indicated.

Key words: Co-processing; Waste plastics; Direct-liquefaction of coal; Add hydrogen

2000 年全国高聚物分子表征学术讨论会征文通知

中国化学会主办的“2000 年(第三届)全国高聚物分子表征学术讨论会”拟定于 2000 年 11 月初在南京举行。会议由南京大学化学化工学院高分子科学与工程系与南京化工大学高分子系共同承办。

一、学术会议内容:

1. 高聚物分子结构、表征及技术; 2. 高聚物分子表征在工农业生产中的实际应用; 3. 高分子溶液理论及性质。

二、会议论文摘要:

中文或英文 1 页, 按《南京大学学报·自然科学版》的要求, 统一规格为 B5 纸(26cm × 18cm), 激光打印在 21.5cm × 14.5cm 版面上, 标题用 2 号黑体, 作者姓名用 4 号楷体, 地址用小 5 号宋体, 正文用 5 号宋体。投稿内容均为未发表的研究报告。

三、来稿截止时间: 2000 年 5 月 31 日(以邮戳日期为准)

四、联系人: 南京大学化学化工学院高分子科学与工程系 王治流

地址: 南京市汉口路 22 号, 210093; Tel: 025-3592569;

Fax: 025-3317761; Email: pcp@nju.edu.cn