

废轮胎裂解制取液体燃料和化学品^{*}

陈凤珍 钱家麟

(石油大学, 北京 100083)

摘要 综合大量国内外文献, 论述利用废轮胎裂解制取液体燃料和化学品的办法。裂解方法包括热解和催化降解。热解方法主要有常压惰性气体热解、真空热解和熔融盐热解 3 种, 可制得燃料油、炭黑、合成气等热解产品。锌和钴盐等可用作降解催化剂。

关键词 废轮胎, 回收, 热解, 催化降解

近数十年来, 橡胶类产品的开发为人类提供了丰富的物品。随着工业的进步, 人们对于橡胶制品的依赖性相对提高, 橡胶制品, 包括各类机动车辆以及其它运输工具的轮胎、橡胶制壳体产品或电线的包覆体等, 需求量逐年大量增加。

全世界每年耗用生胶约 1 600 万 t, 生产的橡胶制品约 3 100 万 t, 其中约 50% 是轮胎^[1]。橡胶工业的发展, 使得橡胶废料也在不断累积增加, 其中主要为废橡胶轮胎。据统计, 全世界的轮胎废弃量每年约为 900 万 t^[1]。据资料介绍, 经济发达国家平均每 1.1~2.6 人拥有一辆汽车, 日本拥有汽车 5 500 多万辆, 法国 2 500 多万辆, 美国 17 500 多万辆。我国 1997 年的汽车保有量为 1 300 万辆。为了保证安全, 一般每辆汽车行驶 3 万~5 万 km 需更换一次轮胎, 全世界每年将有数十亿条废旧轮胎等待处理^[2]。在美国, 橡胶制品的生产量每年为 500 万 t, 其中轮胎每年为 300 万 t, 这些轮胎在 2~3 年内几乎全部报废, 每年废弃的车用轮胎约 2.5~3.0 亿条^[1,3]。另外, 工厂每年约产生废橡胶(边角余料及废品)45 万 t。前联邦德国 1989 年废橡胶产生量为 75.8 万 t, 其中废轮胎 45.5 万 t。在日本, 废橡胶的产生量每年约为 140 万

t, 其中 50% 是废轮胎, 1992 年废轮胎产生量为 9 200 万条, 合 84 万 t; 废胶管、胶带及其它工业杂品占废胶量的 16.8%, 其余是废胶鞋、胶布和电线等。其它国家每年废轮胎产生量: 前苏联约 150 万 t, 加拿大 22 万 t, 意大利 15 万 t, 英国 40 万 t^[1]。

在我国, 1996 年橡胶工业总产值达到 465 亿元, 耗胶量达到 148 万 t, 次于美国和日本, 居世界第 3 位。预计 2000 年我国汽车轮胎年产量将达到 7 500 万条, 自行车轮胎 2.2 亿条, 摩托车轮胎 4 500 万条^[4]。我国废旧轮胎每年已达 2 000 万条, 加上其它用途的橡胶制品的废料, 废橡胶量接近 100 万 t^[3]。

日益增加的废轮胎已经成为一个全球性的问题, 废轮胎的堆积占用土地, 污染环境, 对居民健康有害, 且易引起火灾, 成为社会公害。传统处理方法如焚烧法、填埋法在一些发达国家已被禁止采用^[6]。废轮胎再生处理的量仅占废轮胎总量的较少部分, 且再生橡胶若干年后仍然会成为废橡胶来源之一。

经过了二十多年的处理废旧轮胎的不同技术发展之后, 人们相信, 轮胎处理的热解方法是一种有益的选择。废轮胎的热解处理消耗了废物, 且没有污染物的排放, 还可以回收炭黑、燃料油等油品和化学产品, 有利于环保及资源的回收、利用, 有较高的经济效益, 被认为是当今处理废旧轮胎的最佳途径。轮胎

^{*} 国家自然科学基金资助项目。

作者简介 陈凤珍, 女, 33 岁。石油大学(北京)化工学部有机化工专业 97 级博士生。曾合作发表论文 4 篇。

热解可以再生 70% 能源, 而燃烧只能回收 42% 的热能。早在 70 年代的法国, 如果每年的废旧轮胎 (3 000 万条) 都能热解, 将产生 13.5 万 t 燃料油、14 万 t 炭黑及大量的钢^[7]。

近二十年来, 热解方法研究成为发达国家轮胎制造公司及环保部门关注的焦点, 且处理方法越来越先进。采用的方法有高温热解、催化热解、真空热解等, 反应条件可随目的产物不同而有差异, 反应装置也多种多样。在我国, 受经济发展水平限制, 废旧橡胶的处理还处在再生利用阶段, 热解处理方法研究几乎是空白。

1 热解方法研究进展

1.1 热解工艺研究

橡胶的组成成分及反应条件直接控制着产品产率及质量。反应条件包括反应温度、时间、压力、反应介质及反应器形状等。已有热解技术主要包括: (1) 常压惰性气体热解技术; (2) 真空热解技术; (3) 熔融盐热解技术^[8]。

(1) 常压惰性气体热解

通常, 在惰性气体中加热废橡胶到 500 °C, 可获得 35% (与废橡胶的质量百分比, 下同) 的固体残余物、55% 的油和 3% 的气体。其中液体产物含有质量分数为 0.51 的芳烃油和质量分数为 0.33 的粗石脑油, 固体则主要为粗炭黑, 炭黑中含有质量分数为 0.2 的硫和质量分数为 0.10~0.15 的灰分。热解温度是关键因素, 既决定着产品收率, 也影响着产物质量。如在 900 °C 热解, 可得到 52% 的固体残余物、14% 的油和 21% 的气体, 此时油中含有质量分数为 0.85 的芳烃油^[7]。

若采用相对分子质量较大的溶剂作为反应介质, 可适当降低反应温度。法国的 Bouvier J M 等在 80 年代初采用重油为反应介质, 在氮气气体中于 340~380 °C 下热解废橡胶, 得到了脱硫的低聚物和炭黑^[9]。Ulick T

J 等在废橡胶热解段采用低挥发性、富含芳烃油 (质量分数 0.50)、相对分子质量较大 (700) 的溶剂作为传热介质, 热解温度 310~315 °C, 反应时间为 0.5~2.0 h^[10]。

Gotshall 公司发明了无氧高温热解制取炭黑的方法。900 °C 时, 轮胎橡胶转化率为 55%, 低温时转化率大概有 30%。高温热解得到的炭黑质量好, 灰分质量分数减到 0.06~0.08, 密度降到与工业炭黑一样^[11]。费尔斯通轮胎和橡胶公司的研究显示, 将废橡胶从 500 °C 加热到 900 °C, 液体产物的最高收率处在 500 °C, 气体产物最高收率处在 900 °C。产品中包括 50 多种化合物, 大部分为重油和轻油^[12]。

(2) 真空热解技术

真空热解, 即在减压和低温条件下分解橡胶, 较其它热解方法有一些优势。首先是有有机挥发物在反应器中停留时间短, 且温度低, 减少了发生其它副反应的可能性; 其次, 真空热解液体油收率一般高于常压热解; 第三, 真空热解油含有较多芳香烃化合物, 有利于燃料油辛烷值的提高。

加拿大的 Roy C 等在 510 °C、总压 2~20 kPa 条件下把废橡胶裂解, 得到了 50% 的油品、25% 的炭黑、9% 的钢、5% 的纤维和 11% 的气体^[3]; 在总压 0.3 kPa、温度 420 °C 条件下, 得到了 55% 的油品、35% 的固体和 10% 的气体^[13]。美国的 Garb-oil 公司采用真空热解, 温度 650~925 °C, 每天可处理 9 000 条轮胎, 得到 55 t 的 17.5 度 API 原油、11.4 t 钢, 28.6 t 的碳^[14]。

(3) 熔融盐热解技术

文献^[15]报道, 熔融盐热解技术有多种优势。熔融盐是出色的传热介质, 可使液体和橡胶充分接触, 反应速度快。这项工艺可应用于整个或半个轮胎及粉碎轮胎。使用类似氯化锂/氯化钾低共熔混合物作传热介质。这些混合物在反应前后没有改变, 可循环使用。典型的做法是: 将轮胎碎块浸入氯化锂/

氯化钾的低共熔混合物中,加热至 500 °C,产生 47%的油、45%的固体残余物和 12%的气体。油中大约包括质量分数为 0.21 的芳烃油、质量分数为 0.34 的链烯烃和质量分数为 0.45 的石脑油。残余物中有炭黑类似物以及轮胎中未发生变化的纤维和钢的成分。气体为 C₁ 到 C₄ 的石脑油和链烯烃混合物^[13]。

在英国,登录普公司在 Aston 大学投资研究使用熔融金属碳酸盐作为热解的传热源。由于硫及其它污染物同熔盐进行了反应,因此气体中的硫化氢质量分数小于 3×10^{-7} 。Chambers C 等选用汽车废弃橡胶在多种熔融盐中热解,温度 380 ~ 570 °C,反应迅速。随温度增高,甲烷量增加,同时 C₄ 气体减少。酸性金属盐增加,则气体产量提高^[16]。

1.2 热解机理研究

温度、压力和时间是影响热解产品形成及其质量的重要因素。其中反应温度为关键因素,决定着油、气体和炭黑产率及质量。随反应温度升高,气体产率提高,液体收率下降,且液体产物组成有变化^[7]。炭黑产率变化不大^[5,13,17],但其质量受温度影响,并且在不同反应条件下,温度的影响可能不同。温度低于 600 °C,可获得高级别炭黑。Gotshall 公司的方法则以高温热解炭黑质量好,灰分减少(质量分数仅为 0.06 ~ 0.08),密度与工业炭黑相同^[13]。Ogasawara S 的湿热分解法中,温度升高,炭黑表面积增大^[18]。Roy C 的真空热解法得到的炭黑表面形态类似于工业炭黑^[13]。

橡胶在高温隔绝氧气处理,以阻止氧化。橡胶内长的聚合链在高温下分解成小的碳氢化合物分子^[13]。在以重油等溶剂油作为反应介质的方法中,得到的产品转化率-时间曲线为 S 形,表示温度大于 350 °C,降解非常迅速。另外,胶块大小也是一个影响降解速度的因素,块越小,分解越快^[13]。

英国人 Williams P T 的研究认为热解油

中多环芳烃的形成遵循 Diels-Alder 反应机理^[17]。

2 催化降解方法研究进展

热解方法处理橡胶,温度高,加热时间长,一般大于 3 h;原料多需事先处理为小块;热解产品中通常含有不希望有的杂元素,降低了产品质量,缩小了使用范围。为除去杂质,通常要增加附加反应装置。

Larsen J W 发明了采用路易斯酸熔融盐催化剂进行废轮胎降解的方法,反应迅速。催化剂以氯化锌、氯化锡和碘化铈效果最佳^[19]。Wingfield R C 等采用质量分数为 0.01 的锌和钴盐作为催化剂,混入废原料中,可以使液体油、气体产品中的总硫量至少降低 40%,液体产品中的总氮量降低 50%^[20]。为提高相对分子质量较小的烯烃的收率,可在废橡胶中加入碱金属或碱土金属碳酸盐,该催化剂在转化相对分子质量较小的 C₁ ~ C₄ 烯烃方面,对增大异丁烯质量分数效果尤其明显^[21]。Chen N Y 等所采用的催化裂解工艺中,催化剂为硅铝酸盐沸石,主要的金属阳离子为稀土金属。金属离子可调整催化剂活性,有利于裂解产物辛烷值的提高,并有比较高的空速和较优的产品选择性及稳定性^[22]。

3 废轮胎热解制取化学品的典型过程

3.1 生产流程

通常废轮胎热解工厂的生产流程主要包括 4 个部分(见图 1): (1)原料预制系统; (2)热解反应器系统; (3)气-油回收分离系统; (4)固体回收系统。

由于处理方法的不同,各种方法所得气体、液体、固体产品收率有差异,通常范围为:气体约 10%,液体约 45%,炭黑约 35%,钢及玻璃纤维约 10%^[6,23]。

3.2 废轮胎热解工业生产实例

废轮胎热解工业生产实例列于表 1。

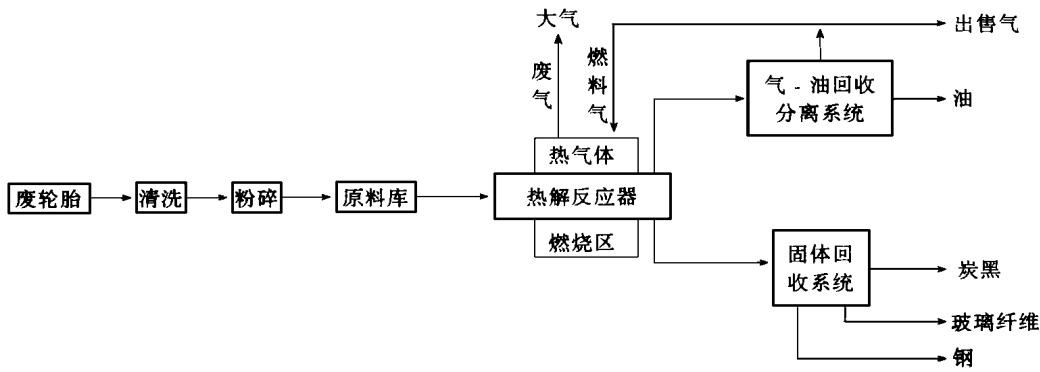


图 1 热解工厂生产流程

表 1 废轮胎热解工业生产实例

项 目	开 发 者								
	英国	Kobe Steel Ltd. (日本)	Intenco (美国)	Garbroil Corp. (美国)	Kleenair 产品公司 (美国)	费尔斯通 (美国)	Energy Conversion (美国)	韩国	中国台湾
规模	90 000 t·a ⁻¹	7 000 t·a ⁻¹	5 000 条·d ⁻¹	100 t·d ⁻¹	24 t·d ⁻¹	100 000 t·a ⁻¹	50 t·d ⁻¹	100 t·d ⁻¹	20 000 t·a ⁻¹
产品	炭黑	炭黑、油	炭黑、油	原油、 钢、碳	油、合成 气、炭黑	炭黑、 油、气	炭黑、油	油、炭 黑、钢	油、炭黑、 气
参考文献	23	24	24	14, 25	26	7	27	28	29

3.3 产品质量及产品用途

热解气体主要包括一氧化碳、氢气、氮气、少量甲烷、乙烷和硫化氢⁹。由于热解气体热值与天然气热值相当，热解气体多作为能源使用，给热解装置供热或为附近其它工厂供能。

液体油质量符合燃料油标准，可作为燃料，也可作为催化裂化原料，生产高质量汽油。

工业炭黑与热解炭黑的重要区别在于后者含有质量分数较高的无机化合物。工业炭黑通常含有质量分数小于 0.002 的灰分，而热解炭黑灰分质量分数可高达 0.15^{6 12}。热解炭黑可用于制备橡胶/沥青混合物，较一般沥青铺路效果佳。也可作为固体燃料，或作为沥青、密封产品的填充剂和添加剂。

4 结语

世界各国每年有大量轮胎报废，随着我国经济的发展，发达国家废轮胎堆积如山的

现象将会在我国出现。由于我国人多地少，人口密度大，废轮胎带来的危害将更严重。如何应用科技手段回收处理废轮胎，应该成为政府、环保部门关注的重大课题。

各种废轮胎的处理方法中，热解处理方法“消灭”了废轮胎，且能源回收比率高，不受产品销路的影响而限制处理量，可大量消耗废轮胎。废轮胎的热解处理技术在发达国家已实现工业化，他们的实践证明，废轮胎热解制液体燃料和化学品，不仅能够处理大量的废轮胎，没有污染物排放，保护环境，而且节约回收了能源，并有可观的经济效益。当然，有关油品和化学品的质量还有待提高。我国的废轮胎热解处理无论在技术开发还是在基础理论研究方面都几乎为空白。我们应借鉴国外经验，尽早开发出适宜我国经济水平的废轮胎热解处理技术，造福社会。

参考文献

1 程时捷. 废橡胶的回收利用. 橡胶工业, 1996, 43(5): 307

- ~ 308
- 2 马培瑜, 赵 君, 戴桂华 等. 低温粉碎废旧橡胶轮胎制备硫化胶粉及其应用领域. 橡胶工业, 1994, 41(6): 367 ~ 371
- 3 Benallal B, Roy C, Pakdel H, *et al.* Characterization of pyrolytic light naphtha from vacuum pyrolysis of used tyres comparison with petroleum naphtha. Fuel 1995, 74(11): 1 589 ~ 1 594
- 4 吕百龄. 2000 年我国橡胶工业发展趋势. 橡胶译丛, 1997(3): 52 ~ 54
- 5 李洪烈, 李荣波. 利用废胶粉改善沥青路面性能的研究. 橡胶工业, 1995, 42(5): 274 ~ 278
- 6 Firestone Tire Rubber Co. Tires; Disposal problem solved. Chem. Eng. News, 1970, 48(24): 12
- 7 Poller R C. Reclamation of waste plastics and rubber; recovery of materials and energy. J. Chem. Tech. Biotechnol., 1980, 30(4): 152 ~ 160
- 8 Yang J, Tanguy P A, Roy C. Heat transfer mass transfer and kinetics study of the vacuum pyrolysis of a large used tire particle. Chemical Engineering Science, 1995, 50(12): 1 909 ~ 1 922
- 9 Bouvier J M, Farhadi F, Gelus M. A new method for upgrading rubber wastes. International Chemical Engineering, 1983, 23(4): 645 ~ 650
- 10 Ulick T J, Barrington, Garner W E. Recovery of hydrocarbon products from elastomers. USA, USP 5 070 109. 1991-12-03
- 11 Carbon Development Corp., Gotshall WC, Query FC, *et al.* Methods to recycle scrap rubber advance. Chem. Eng. News, 1977, 55(25): 5 ~ 6
- 12 Anderson E V. Economics are bugaboo in scrap tire recycling. Chem. Eng. News, 1972, 50(33): 8 ~ 10
- 13 Roy C, Darmstadt H, Benallal B *et al.* Vacuum pyrolysis of used tires. In: Proceedings of the international conference on composite materials and energy, Montreal, Quebec, Canada. Lancaster, Basel: Technomic Publishing Co., Inc., 1995. 441 ~ 448
- 14 Garb Oil Corp. Old tires will be converted into carbon, oil and scrap steel. Chemical Engineering, 1981, 88(17): 18
- 15 Larsen J W, Chang B. Scrap tires pyrolyzed in molten salts. Chem. Eng. News, 1976, 54(21): 26, 28
- 16 Chambers C, Larsen J W, Li W, *et al.* Polymer waste reclamation by pyrolysis in molten salts. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1976, 23(4): 648 ~ 654
- 17 Williams P T, Taylor D T. Aromatization of tyre pyrolysis oil to yield polycyclic aromatic hydrocarbons. Fuel, 1993, 72(11): 1 469 ~ 1 474
- 18 Ogasawara S, Kuroda M, Wakao N. Preparation of activated carbon by thermal decomposition of used automotive tires. Ind. Eng. Chem. Res., 1987, 26(12): 2 552 ~ 2 556
- 19 Larsen J W, Knoxville, Tenn. Conversion of waste rubber to fuel and other useful products. USA, USP 3 996 022. 1976-12-07
- 20 Wingfield R C, Braslaw J, Gealer R L. Use of zinc and copper (II) salts to reduce sulfur and nitrogen impurities during the pyrolysis of plastic and rubber waste to hydrocarbons. USA, USP 4 458 095. 1984-07-03
- 21 Wingfield R C, Braslaw J, Gealer R L. Pyrolytic conversion of plastic and rubber waste to hydrocarbons with basic salt catalysts. USA, USP 4 515 659. 1985-05-07
- 22 Chen N Y, Yan T Y. Method for treatment of rubber and plastic wastes. USA, USP 4 175 211. 1979-11-20
- 23 Columbian Carbon International Inc. U. K. rubber black plant employs new process. Brit. Chem. Eng., 1968, 13(12): 1 655
- 24 Miller J A, Fox J L. US begins to catch up on waste usage. Chemistry and Industry, 1979(19): 636
- 25 Kaplan L, Short M. Second chance for pyrolysis. Chemical Engineering, 1982, 89(25): 41 ~ 43
- 26 Bridges P. A continuous method for pyrolyzing tires into gas, oil and carbon black. Chemical Engineering, 1985, 89(25): 41
- 27 Palenik J. Making tire disposal profitable. Chemical Week, 1986, 138(3): 40 ~ 41
- 28 佚名. Titan公司在韩国建造轮胎回收利用装置. 涂学忠译. 橡胶工业, 1994, 41(6): 342
- 29 佚名. 台湾将兴建废橡胶处理厂. 橡胶工业, 1997, 44(1): 5

收稿日期 1998-06-09

说明 本刊 1998 年第 8 期 456 页所发表的肖泳等的论文“四亚乙基胺对 PVC 和 PVC/NBR 共混物的交联作用”应加注“本课题为山东省自然科学基金资助项目”。