



(10) 申请公布号 CN 119855644 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 18

(21) 申请号 202380064602.0

(22) 申请日 2023.07.14

(30) 优先权数据

63/389065 2022.07.14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2023/027762 2023.07.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/015567 EN 2024.01.18

(71) 申请人 德拉华州大学

地址 美国德拉华州

(72) 发明人 E·赛尔维 P·科茨 陈玮琪

D·G·弗拉科斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 马蔚钧 杨思捷

(51) Int.Cl.

B01J 6/00 (2006.01)

B09B 3/40 (2006.01)

C10B 53/07 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

权利要求书3页 说明书34页 附图46页

(54) 发明名称

用于将塑料选择性转化为烯烃的微波辅助的催化热解方法和反应器

(57) 摘要

本公开提供了将包含聚烯烃聚合物的塑料转化为烯烃的热解方法。该方法包括在约350°C至约500°C之间的温度下在一锅式热解系统中将塑料与催化剂接触；其中催化剂包括固体酸。本公开还提供了一锅式热解系统以及固体酸在将包含聚烯烃聚合物的塑料转化为烯烃的热解方法中的用途。

1. 一种将包含聚烯烃聚合物的塑料转化为烯烃的热解方法,包括在约350°C至约500°C之间的温度下在一锅式热解系统中使塑料与催化剂接触;其中所述催化剂包括固体酸;并且其中所述一锅式热解系统包括微波辅助的浆料反应器。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述塑料包括烯烃均聚物、烯烃共聚物、或其混合物。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述塑料包括聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚异丁烯、聚戊烯、聚己烯、聚辛烯、聚苯乙烯或其混合物。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述塑料包括高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)或其混合物。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中所述塑料选自等规立构聚丙烯、间同立构聚丙烯、无规立构聚丙烯、低分子量等规立构聚丙烯、无定形聚丙烯、聚丙烯瓶、聚丙烯透明袋、及其混合物。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述塑料选自等规立构聚丙烯、低分子量等规立构聚丙烯、无定形聚丙烯、聚丙烯瓶、聚丙烯透明袋、及其混合物。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其中所述热解方法在速率为约5ml/min至约150ml/min的气流中进行。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述气流的速率为约15ml/min至约125ml/min。

9. 根据权利要求7或8所述的方法,其中所述气流的速率为约25ml/min至约100ml/min。

10. 根据权利要求7至9中任一项所述的方法,其中所述气流的速率为约25ml/min、约50ml/min、约75ml/min或约100ml/min。

11. 根据权利要求7至10中任一项所述的方法,其中所述气流的速率为约100ml/min。

12. 根据权利要求7至11中任一项所述的方法,其中所述气流包括氮气或氢气。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中气流是氮气流。

14. 根据权利要求1-13中任一项所述的方法,其中温度为约350°C至约475°C。

15. 根据权利要求1-14中任一项所述的方法,其中温度为约350°C至约450°C。

16. 根据权利要求1-15中任一项所述的方法,其中温度为约350°C至约400°C。

17. 根据权利要求1-16中任一项所述的方法,其中温度为约375°C。

18. 根据权利要求1-17中任一项所述的方法,其中所述热解方法进行少于10min的时间段。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中所述时间段为约10秒至约400秒。

20. 根据权利要求18或19所述的方法,其中所述时间段为约50秒至约250秒。

21. 根据权利要求18-20中任一项所述的方法,其中所述时间段为约200秒。

22. 根据权利要求1-21中任一项所述的方法,其中所述烯烃是C₄-C₁₂烯烃的混合物。

23. 根据权利要求1-22中任一项所述的方法,其中所述烯烃是选自C₄烯烃、C₅烯烃、C₇-C₁₂烯烃及其混合物的混合物。

24. 根据权利要求1-23中任一项所述的方法,其中塑料和催化剂之间的重量比为约40:1至约2:1。

25. 根据权利要求1-24中任一项所述的方法,其中塑料和催化剂之间的重量比为约30:1至约5:1。

26. 根据权利要求1-25中任一项所述的方法,其中塑料和催化剂之间的重量比为约20:1至约8:1。

27. 根据权利要求1-26中任一项所述的方法,其中塑料和催化剂之间的重量比为约10:1。

28. 根据权利要求1-27中任一项所述的方法,其中塑料的转化率为至少约25%。

29. 根据权利要求1-28中任一项所述的方法,其中塑料的转化率为至少约40%。

30. 根据权利要求1-29中任一项所述的方法,其中塑料的转化率为至少约60%。

31. 根据权利要求1-30中任一项所述的方法,其中塑料的转化率为至少约90%。

32. 根据权利要求1-31中任一项所述的方法,其中烯烃的收率为至少约25%。

33. 根据权利要求1-32中任一项所述的方法,其中烯烃的收率为至少约70%。

34. 根据权利要求1-33中任一项所述的方法,其中烯烃的收率为至少约80%。

35. 根据权利要求1-34中任一项所述的方法,其中所述催化剂选自P-SiO₂、15WZr、25WZr、H-ZSM-5、Al-MCM-41、Al-SBA-15和HY(30)。

36. 根据权利要求1-35中任一项所述的方法,其中所述方法还包括通过冷凝器部分将所得液体热解产物与所得气态热解产物分离。

37. 根据权利要求1-36中任一项所述的方法,其中所述微波辅助的浆料反应器包括反应容器和微波源。

38. 根据权利要求37所述的方法,其中所述反应容器包括

用于添加塑料的塑料入口;以及

用于将气流注入反应容器的气体入口。

39. 根据权利要求37或38所述的方法,其中所述反应容器是管式反应器。

40. 根据权利要求37至39中任一项所述的方法,其中所述反应容器还包括多孔块料。

41. 根据权利要求40所述的方法,其中所述多孔块料是固定在反应容器中的多孔石英块料。

42. 根据权利要求37-41中任一项所述的方法,其中所述反应容器包括微波感受器。

43. 根据权利要求42所述的方法,其中所述微波感受器是SiC整体件。

44. 根据权利要求37-43中任一项所述的方法,其中所述微波源发射微波来熔融塑料以在反应容器中形成浆料。

45. 根据权利要求37-44中任一项所述的方法,还包括用于测量所述反应器容器内的核心温度的温度探头。

46. 一锅式热解系统,其包括

微波辅助的浆料反应器;和

冷凝器部分;

其中所述微波辅助的浆料反应器包括反应容器和微波源。

47. 根据权利要求46所述的一锅式热解系统,其中所述反应容器包括

用于添加塑料的塑料入口;

用于将气流注入反应容器的气体入口。

48. 根据权利要求46或47所述的一锅式热解系统,其中所述反应容器是管式反应器。

49. 根据权利要求46至48中任一项所述的一锅式热解系统,其中所述反应容器还包括

多孔块料。

50. 根据权利要求49所述的一锅式热解系统,其中所述多孔块料是固定在反应容器中的多孔石英块料。

51. 根据权利要求46-50中任一项所述的一锅式热解系统,其中所述反应容器包括微波感受器。

52. 根据权利要求51所述的一锅式热解系统,其中所述微波感受器是SiC整体件。

53. 根据权利要求46-52中任一项所述的一锅式热解系统,其中所述微波源发射微波以熔融塑料以在反应容器中形成浆料。

54. 根据权利要求46-53中任一项所述的一锅式热解系统,还包括用于测量所述反应容器内的核心温度的温度探头。

55. 根据权利要求46-54中任一项所述的一锅式热解系统,其中所述冷凝器部分通过连接装置与微波辅助的浆料反应器连接。

56. 根据权利要求55所述的一锅式热解系统,其中所述连接装置是玻璃管。

57. 根据权利要求56所述的一锅式热解系统,其中所述玻璃管被加热带包围。

58. 根据权利要求46-57中任一项所述的一锅式热解系统,其中所述冷凝器部分将液体热解产物与气态热解产物分离。

59. 根据权利要求58所述的一锅式热解系统,其中所述冷凝器部分包括至少一个冷却系统。

60. 根据权利要求59所述的一锅式热解系统,其中所述至少一个冷却系统是水冷却系统。

61. 根据权利要求58至60中任一项所述的一锅式热解系统,其中所述冷凝器部分包括至少一个冷凝器。

62. 根据权利要求46-61中任一项所述的一锅式热解系统,其中所述冷凝器部分连接到气体收集元件和液体收集元件。

63. 根据权利要求62所述的一锅式热解系统,其中所述气体收集元件为气袋。

64. 根据权利要求63所述的一锅式热解系统,其中所述液体收集元件是玻璃瓶。

65. 根据权利要求64所述的一锅式热解系统,其中所述玻璃瓶浸没在冰浴中。

66. 固体酸在将包含聚烯烃聚合物的塑料转化为烯烃的热解方法中的用途;其中所述固体酸选自P-SiO₂、15WZr、25WZr、H-ZSM-5、Al-MCM-41、Al-SBA-15和HY(30)。

67. 根据权利要求66所述的用途,其中所述热解方法包括在约350°C至约500°C之间的温度下在一锅式热解系统中使塑料与催化剂接触。

68. 根据权利要求67所述的用途,其中所述一锅式热解系统包括微波辅助的浆料反应器。

用于将塑料选择性转化为烯烃的微波辅助的催化热解方法和反应器

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2022年7月14日提交的美国临时专利申请序列号63/389,065的权益,其内容通过引用并入本文。

背景技术

[0003] 塑料废物对环境、社会和经济的影响是深远的。然而,全球塑料产量正在上升,其中2020年年产量超过3.65亿公吨。塑料废物中很大一部分是一次性塑料,通常由聚烯烃(PO)(约60%)组成,包括低密度和高密度聚乙烯(LDPE、HDPE)和聚丙烯(PP)。机械回收不足以有效处理这些材料,导致化学升级回收技术的激增,包括热解、氢解和加氢裂化。后者需要高压氢气,其生产造成显著的二氧化碳排放,以及需要昂贵的贵金属催化剂(Pt或Ru),来产生一系列烷烃,主要属于燃料范围,其价值较低。热解是一种与原料无关的环境压力方法,在高温(约500-700°C)下操作;该方法为能量密集型,且会产生无选择性的烃池(C₂-C₅₀范围),其分离具有挑战性且为能量密集型(参见Zhao,D.等人,The Chemistry and Kinetics of Polyethylene Pyrolysis:A Process to Produce Fuels and Chemicals, ChemSusChem 13(7) (2020) 1764-1774)。

[0004] 较低温度下的催化热解会产生较窄的产物分布,例如轻质烯烃(参见K.Pyra等人, Towards a greater olefin share in polypropylene cracking-Amorphous mesoporous aluminosilicate competes with zeolites, Appl.Catal.B 297(2021); M.Artetxe等人, Production of Light Olefins from Polyethylene in a Two-Step Process:Pyrolysis in a Conical Spouted Bed and Downstream High-Temperature Thermal Cracking, Ind.Eng.Chem.Res. 51(43) (2012) 13915-13923; A.Eschenbacher等, Maximizing light olefins and aromatics as high value base chemicals via single step catalytic conversion of plastic waste, Chem.Eng.J. 428(2022), 132087)、BTX(苯、甲苯和二甲苯,参见Y.Uemichi等人, Conversion of Polyethylene into Gasoline-Range Fuels by Two-Stage Catalytic Degradation Using Silica-Alumina and HZSM-5 Zeolite, Ind.Eng.Chem.Res. 38(2) (1999) 385-390),或汽油-柴油燃料,Id.。虽然已经生产出轻质烯烃(C₂-C₄),但对长链烯烃(>C₄;价值1700美元/吨)(是化学工业中用于润滑剂、喷气燃料、表面活性剂、增塑剂、聚乙烯共聚单体等的构建单元)的选择性通常非常低(参见Zhao,D.等人, The Chemistry and Kinetics of Polyethylene Pyrolysis:A Process to Produce Fuels and Chemicals, ChemSusChem 13(7) (2020) 1764-1774); W.E.Garwood等人, Process for converting olefins to high viscosity index lubricants, in: U.S. Patent (Ed.) Mobil Oil Corporation, New York, N.Y., United States, 1985; P.Das等人, Value-added products from thermochemical treatments of contaminated e-waste plastics, Chemosphere 269(2021), 129409; C.Jia等人, Applications, treatments, and reuse of plastics from electrical and electronic equipment, J.Ind.Eng.Chem. 110(2022)

84-99;或K.Li等人,Catalytic pyrolysis of film waste over Co/Ni pillared montmorillonites towards H₂ production,Chemosphere 299 (2022),134440。较大的烯烃通常由较小的烯烃制成,主要是乙烯和C₄;直接从塑料废物中生产它们可以填补巨大的市场空白并省去额外的加工步骤,但迄今为止这种情况很少实现。

[0005] 此外,塑料回收中一个被忽视的挑战是其热导率极低(参见K.Eiermann等人,Thermal conductivity of high polymers from -180°C. to 90°C,Journal of Polymer Science 57 (165) (1962) 99-106),导致加热慢和数小时至数天的长时间加工。长时间加工意味着需要巨大的反应器,从而阻碍靠近源头的加工。大多数所研究的方法都在极高的温度下操作,并导致适中至低的中等烯烃收率。

[0006] 微波(MW)可以高效地快速且容积式地加热材料,并通过使用可再生电力消除相关的二氧化碳排放(参见J.A.Menendez等人,Microwave heating processes involving carbon materials,Fuel Proc,Technol.91 (1) (2010) 1-8;或A.Malhotra等人,Temperature Homogeneity under Selective and Localized Microwave Heating in Structured Flow Reactors,Ind.Eng.Chem.Res.60 (18) (2021) 6835-6847)。然而,塑料的介电特性较差($\tan\delta$ 低),使其成为较差的MW感受器。克服这一挑战的常用方法是将聚合物原料与MW敏感的介电材料(如碳)混合(参见C.Ludlow-Palafox等人,Microwave-Induced Pyrolysis of Plastic Wastes,Ind.Eng.Chem.Res.40 (22) (2001) 4749-4756;A.Undri等人,Efficient disposal of waste polyolefins through microwave assisted pyrolysis,Fuel 116 (2014) 662-671;或X.Zhang,H.等人,Gasoline-range hydrocarbons produced from microwave-induced pyrolysis of low-density polyethylene over ZSM-5,Fuel 144 (2015) 33-42)。然而,许多这样的MW-辅助的解构方法是非催化性的并且在高温下进行(500-1000°C),导致产物分布广泛(参见C.Ludlow-Palafox等人,Microwave-Induced Pyrolysis of Plastic Wastes,Ind.Eng.Chem.Res.40 (22) (2001) 4749-4756;或A.Undri等人,Efficient disposal of waste polyolefins through microwave assisted pyrolysis,Fuel 116 (2014) 662-671)。已报道了一些催化方法;然而,这些方法通常涉及两阶段装置,包括一个热解反应器,接着是一个催化反应器,其中一个或两个反应器使用MW加热(参见X.Zhang,H.等人,Gasoline-range hydrocarbons produced from microwave-induced pyrolysis of low-density polyethylene over ZSM-5,Fuel 144 (2015) 33-42;或N.Zhou等人,A structured catalyst of ZSM-5/SiC foam for chemical recycling of waste plastics via catalytic pyrolysis,Chem.Eng.J.440 (2022), 135836)。最近,Jie等人提出了一种一锅式装置,使用铁基介电催化剂作为MW感受器来引发催化解构过程(参见X.Jie等人,Microwave-initiated catalytic deconstruction of plastic waste into hydrogen and high-value carbons,Nat.Catal.3 (11) (2020) 902-912)。然而,大多数方法的共同限制是使用粉末或颗粒状MW感受器,这些感受器容易因热点的形成而导致温度不均匀,尤其是在高加热速率下。

[0007] 因此,需要一种改进的催化技术,该技术为节能、低温且易于操作,并从而大幅减少现代塑料的环境足迹,并将塑料升级回收为高价值产物,即长链烯烃。

[0008] 概述

[0009] 本公开提供了将包含聚烯烃聚合物的塑料转化为烯烃的热解方法,包括在约350

°C至约500°C之间的温度下在一锅式热解系统中使塑料与催化剂接触；其中催化剂包含固体酸；并且其中一锅式热解系统包括微波辅助的浆料反应器。在一些实施方案中，塑料包括高密度聚乙烯 (HDPE)、低密度聚乙烯 (LDPE)、聚丙烯 (PP)、聚苯乙烯 (PS) 或其混合物。

[0010] 本发明还提供了一种一锅式热解系统，包括微波辅助的浆料反应器；和冷凝器部分；其中微波辅助的浆料反应器包括反应容器和微波源。在一些实施方案中，反应容器包括微波感受器。

[0011] 本公开还提供了固体酸在将包含聚烯烃聚合物的塑料转化为烯烃的热解方法中的用途；其中所述固体酸选自P-SiO₂、15WZr、25WZr、H-ZSM-5、Al-MCM-41、Al-SBA-15和HY (30)。

[0012] 附图简述

[0013] 图1A示出了本领域所公开的以及本公开提出的中等尺寸烯烃的技术。本领域公开的石脑油转化和蒸汽裂解分两个步骤进行：生产乙烯及其低聚成中等尺寸烯烃。本公开的技术以一个步骤实现了这一点。

[0014] 图1B示出了由LDPE选择性生产烯烃的MW浆料反应蒸馏热解反应器。

[0015] 图1C是气体通过含有吸收微波的SiC整体件的聚合物催化剂熔体鼓泡的图示。

[0016] 图2A示出了LDPE的微波辅助热解的实验装置。

[0017] 图2B示出了带有加热带的用于LDPE常规热解的反应器。

[0018] 图2C示出了用作MW感受器的SiC整体件。

[0019] 图2D示出了在LDPE微波热解过程中从红外 (IR) 成像仪获得的温度分布。

[0020] 图3示出了LDPE的MW热解的典型温度分布。

[0021] 图4示出了用于LDPE的常规加热热解的实验装置。

[0022] 图5示出了烃混合物校准标准1的GC-MS色谱图。

[0023] 图6示出了烃混合物校准标准2的GC-MS色谱图。

[0024] 图7示出了烃混合物校准标准3的GC-MS色谱图。

[0025] 图8A-C示出了使用不同填料材料的微波加热温度分布测量的实验装置。

[0026] 图9示出了从LDPE热解开始生产润滑剂的集成方法中涉及的各阶段的概述。

[0027] 图10示出了产物的解聚和分离过程的一部分。

[0028] 图11示出了丁烯和丙烯低聚成润滑剂的过程。

[0029] 图12示出了由 α -烯烃通过低聚生产润滑剂的过程。

[0030] 图13示出了LCA中分析的系统边界。

[0031] 图14A示出了不同温度下使用TGA进行的MW热解比较。

[0032] 图14B示出了在375°C的N₂中LDPE微波热解中改变气体流速的影响。

[0033] 图14C示出了采用不同流速下的H₂和N₂的MW热解性能的比较。

[0034] 图15A示出了在多种不同的固体酸催化剂上MW热解中的LDPE转化率 (反应条件：375°C、100mL/min N₂流量、反应时间200秒)。

[0035] 图15B示出了在多种不同的固体酸催化剂上MW热解中可提取产物的选择性 (基于C数) (反应条件：375°C、100mL/min N₂流量、反应时间200秒)。

[0036] 图15C示出了在多种不同的固体酸催化剂上MW热解中的烷烃/烯烃选择性 (反应条件：375°C、100mL/min N₂流量、反应时间200秒)。

- [0037] 图15D示出了在MW热解中使用HY (30)的典型产物分布(反应条件:375°C、100mL/min N₂流量、反应时间200秒)。
- [0038] 图15E示出了在MW热解中使用A1-SBA-15的典型产物分布(反应条件:375°C、100mL/min N₂流量、反应时间200秒)。
- [0039] 图16A示出了随时间变化的LDPE转化率。
- [0040] 图16B示出了0.5Pt-HY上的主要产物选择性。
- [0041] 图16C示出了A1-SBA-15催化剂上的主要产物选择性。
- [0042] 图17A示出了HY催化剂上MW和CH热解的性能,也证明了CH中整体件的影响。
- [0043] 图17B示出了A1-SBA-15催化剂上的MW和CH热解性能。
- [0044] 图17C示出了MW和CH热解中的焦炭。
- [0045] 图17D示出了0.5Pt-HY上焦炭的拉曼光谱。
- [0046] 图17E-F分别示出了在N₂流中A1-SBA-15上的MW和CH热解的拉曼光谱。
- [0047] 图17G示出了获自0.5Pt-HY上LDPE热解的MW和CH焦炭在TGA中的重量损失百分比。
- [0048] 图17H示出了整体件和壁之间的流速和填料石英颗粒尺寸对MW加热中热梯度的影响。
- [0049] 图17I示出了多尺度、多物理场模拟预测的努塞尔特数对MW加热中热梯度的影响。
- [0050] 图18A示出了获自0.5Pt-HY (30)上LDPE的CH热解的可提取物的产物分布(反应条件:温度-375°C、气体流速-100ml/minN₂和时间-200秒)。
- [0051] 图18B示出了获自0.5Pt-HY (30)上LDPE的MW热解的可提取物的产物分布(反应条件:温度-375°C、气体流速-100ml/minN₂和时间-200秒)。
- [0052] 图19示出了在固体酸催化剂上LPDE的MW辅助的催化热解的反应途径。(A)单分子裂解。(B)双分子裂解。(C)焦炭形成途径。(D)H-转移途径。
- [0053] 图20A示出了获自N₂气流中LDPE的CH和MW热解的结焦HY催化剂的TGA分布比较。
- [0054] 图20B示出了获自N₂气流中LDPE的CH和MW热解的结焦HY催化剂的DSC分布比较。
- [0055] 图21A示出了获自N₂气流中LDPE的CH和MW热解的结焦A1-SBA-15催化剂的TGA分布。
- [0056] 图21B示出了获自N₂气流中LDPE的CH和MW热解的结焦A1-SBA-15催化剂的DSC分布。
- [0057] 图22示出了获自A1-SBA-15上LDPE热解的MW和CH焦炭在TGA中的重量损失百分比。
- [0058] 图23示出了获自HY催化剂上LDPE的MW浆料热解的焦炭样品的拉曼光谱的反卷积。
- [0059] 图24示出了在H₂流中A1-SBA-15上LDPE的MW热解中焦炭的拉曼光谱。
- [0060] 图25示出了由光纤和高温计测得的使用N₂作为填料材料进行微波加热的温度分布。
- [0061] 图26示出了由光纤和高温计测得的使用粒度为(A)30-40目、(B)40-60目和(C)>60目的石英作为填料材料进行微波加热的温度分布。
- [0062] 图27示出了通过光纤和高温计测得的使用LDPE作为填料材料,进行微波加热的温度分布,在不同N₂流速:(A)3mL/min,(B)50mL/min,(C)100mL/min和(D)150mL/min下测得。
- [0063] 图28示出了成本分配。
- [0064] 图29示出了每个部分的单元的CAPEX分布。

[0065] 图30示出了LDPE价格对润滑剂MSP的影响。绿色区域对应于低于过去十年报告的润滑剂最低价格的价格。蓝色区域是过去十年的价格区域。红色区域对应于过去十年中看到的润滑剂最高价格以上的区域。

[0066] 图31示出了规模对MW-A1案例中润滑剂MSP的影响。

[0067] 图32示出了不同MW发电机成本下润滑剂的MSP。

[0068] 图33示出了对于一个加工量为32千吨/年的工厂,润滑剂销售价格与投资者对于不同LDPE价格预期的IRR之间的关系。误差线的上限是通过悲观方案获得的(MW反应器成本为700美元/千瓦时,电力成本为16.6美分/千瓦时,IF=2.5)。误差线的下限为MW反应器成本300美元/千瓦时、电力成本3.6美分/千瓦时、IF=1.1。

[0069] 图34示出了对MW-A1影响的积极贡献因素的细目。

[0070] 图35示出了对MW-Pt影响的积极贡献因素的细目。

[0071] 图36示出了对整体件-Pt影响的积极贡献因素的细目。

[0072] 图37示出了对整体件-A1影响的积极贡献因素的细目。

[0073] 图38示出了Conv的不同过程贡献因素之间的影响分布。

[0074] 详细描述

[0075] 1.本公开的方法

[0076] 在第一实施方案中,本公开提供了将包含聚烯烃聚合物的塑料转化为烯烃的热解方法,包括在约350°C至约500°C之间的温度下在一锅式热解系统中使塑料与催化剂接触;其中催化剂包括固体酸;并且其中一锅式热解系统包括微波辅助的浆料反应器。

[0077] 在第二实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案的方法,其中塑料包括烯烃的均聚物、烯烃的共聚物或其混合物。其余变量的限定在第一实施方案和本文所述的其它实施方案中提供。

[0078] 在第三实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案或第二实施方案的方法,其中塑料包括聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚异丁烯、聚戊烯、聚己烯、聚辛烯、聚苯乙烯或其混合物。其余变量的限定在第一实施方案或第二实施方案以及本文所述的其它实施方案中提供。

[0079] 在第四实施方案中,本公开提供了根据第一至第三实施方案中的任一项的方法,其中塑料包括高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)或其混合物。其余变量的限定在第一至第三实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0080] 在第五实施方案中,本公开提供了根据第一至第四实施方案中的任一项的方法,其中所述塑料选自全同立构聚丙烯、间同立构聚丙烯、无规立构聚丙烯、低分子量全同立构聚丙烯、无定形聚丙烯、聚丙烯瓶、聚丙烯透明袋及其混合物。其余变量的限定在第一至第四实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0081] 在第六实施方案中,本公开提供了根据第一至第五实施方案中的任一项的方法,其中所述塑料选自全同立构聚丙烯、低分子量全同立构聚丙烯、无定形聚丙烯、聚丙烯瓶、聚丙烯透明袋及其混合物。其余变量的限定在第一至第五实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0082] 在第七实施方案中,本公开提供了根据第一至第六实施方案中的任一项的方法,

其中热解方法在速率为约5ml/min至约150ml/min的气流中进行。其余变量的限定在第一至第六实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。在一个实施方案中,气流的速率为约10ml/min至约150ml/min、约20ml/min至约150ml/min、约30ml/min至约150ml/min、约40ml/min至约150ml/min、约50ml/min至约150ml/min、约60ml/min至约150ml/min、约70ml/min至约150ml/min、约80ml/min至约150ml/min、约90ml/min至约150ml/min、约90ml/min至约140ml/min、约90ml/min至约130ml/min、约90ml/min至约120ml/min、或约90ml/min至约110ml/min。在一个实施方案中,气流的速率为约10ml/min、约15ml/min、约20ml/min、约25ml/min、约30ml/min、约35ml/min、约40ml/min、约45ml/min、约50ml/min、约55ml/min、约60ml/min、约65ml/min、约70ml/min、约75ml/min、约80ml/min、约85ml/min、约90ml/min、约95ml/min、约100ml/min、约105ml/min、约110ml/min、约115ml/min、约120ml/min、约125ml/min、约130ml/min、约135ml/min、约140ml/min、约145ml/min,或约150ml/min。

[0083] 在第八实施方案中,本公开提供了根据第七实施方案的方法,其中气流的速率为约15ml/min至约125ml/min。其余变量的限定在第七实施方案和本文所述的其它实施方案中提供。

[0084] 在第九实施方案中,本公开提供了根据第七和第八实施方案的方法,其中气流的速率为约25ml/min至约100ml/min。其余变量的限定在第七和第八实施方案或本文所述的其它实施方案中提供。

[0085] 在第十实施方案中,本公开提供了根据第七至第九实施方案中的任一项的方法,其中气流的速率为约25ml/min、约50ml/min、约75ml/min或约100ml/min。其余变量的限定在第七至第九实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0086] 在第十一实施方案中,本公开提供了根据第七至第十实施方案中的任一项的方法,其中气流的速率为约100ml/min。其余变量的限定在第七至第十实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0087] 在第十二实施方案中,本公开提供了根据第七至第十一实施方案中的任一项的方法,其中气流包括氮气或氢气。其余变量的限定在第七至第十一实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0088] 在第十三实施方案中,本公开提供了根据第十二实施方案的方法,其中气流是氮气流。其余变量的限定在第十二实施方案和本文所述的其它实施方案中提供。

[0089] 在第十四实施方案中,本公开提供了根据第一至第十三实施方案中的任一项的方法,其中温度为约350°C至约475°C。其余变量的限定在第一至第十三实施方案以及本文所述的其它实施方案中的任一项中提供。在一个实施方案中,温度为约350°C至约450°C、约350°C至约425°C、约350°C至约400°C、约350°C至约375°C、约375°C至约450°C、约400°C至约450°C、或约425°C至约450°C。在一个实施方案中,温度为约350°C、约355°C、约360°C、约365°C、约370°C、约375°C、约380°C、约385°C、约390°C、约395°C、约400°C、约405°C、约410°C、约415°C、约420°C、约425°C、约430°C、约435°C、约440°C、约445°C、约450°C、约455°C、约460°C、约465°C、约470°C、约475°C、约480°C、约485°C、约495°C或约500°C。

[0090] 在第十五实施方案中,本公开提供了根据第一至第十四实施方案中的任一项的方法,其中温度为约350°C至约450°C。其余变量的限定在第一至第十四实施方案以及本文所

述的其它实施方案中的任一项中提供。

[0091] 在第十六实施方案中,本公开提供了根据第一至第十五实施方案中的任一项的方法,其中温度约350°C至约400°C。其余变量的限定在第一至第十五实施方案以及本文所述的其它实施方案中的任一项中提供。

[0092] 在第十七实施方案中,本公开提供了根据第一至第十六实施方案中任一项的方法,其中温度为约375°C。

[0093] 在第十八实施方案中,本公开提供了根据第一至第十七实施方案中的任一项的方法,其中热解方法进行少于10min的时间段。在一个实施方案中,该时间段为约5秒至约600秒、约10秒至约600秒、约15秒至约600秒、约20秒至约600秒、约25秒至约600秒、约30秒至约600秒、约35秒至约600秒、约40秒至约600秒、约45秒至约600秒、约50秒至约600秒、约55秒至约600秒、约60秒至约600秒、约65秒至约600秒、约70秒至约600秒、约75秒至约600秒、约80秒至约600秒、约85秒至约600秒、约90秒至约600秒、约95秒至约600秒、约100秒至约600秒、约105秒至约600秒、约110秒至约600秒、约115秒至约600秒、约120秒至约600秒、约125秒至约600秒、约130秒至约600秒、约135秒至约600秒、约140秒至约600秒、约145秒至约600秒、约150秒至约600秒、约155秒至约600秒、约160秒至约600秒、约165秒至约600秒、约170秒至约600秒、约175秒至约600秒、约180秒至约600秒、约185秒至约600秒、约190秒至约600秒、约195秒至约600秒、约200秒至约600秒、约200秒至约550秒、约200秒至约500秒、约200秒至约450秒、约200秒至约400秒、约200秒至约350秒、约200秒至约300秒、约200秒至约250秒或约200秒至约225秒。在一个实施方案中,该时间段为约5秒、约10秒、约50秒、约100秒、约150秒、约200秒、约250秒、约300秒、约350秒、约400秒、约450秒、约500秒、约550秒或约600秒。

[0094] 在第十九实施方案中,本公开提供了根据第十八实施方案的方法,其中时间段为约10秒至约400秒。其余变量的限定在第十八实施方案和本文所述的其它实施方案中提供。

[0095] 在第二十实施方案中,本公开提供了根据第十八或第十九实施方案的方法,其中时间段为约50秒至约250秒。其余变量的限定在第十八或第十九实施方案以及本文所述的其它实施方案中提供。

[0096] 在第二十一实施方案中,本公开提供了根据第十八至第二十实施方案中的任一项的方法,其中时间段为约200秒。其余变量的限定在第十八至第二十实施方案以及本文所述的其它实施方案中提供。

[0097] 在第二十二实施方案中,本公开提供了根据第一至第二十一实施方案中的任一项的方法,其中烯烃是C₄-C₁₂烯烃的混合物。其余变量的限定在第一至第二十一实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0098] 在第二十三实施方案中,本公开提供了根据第一至第二十二实施方案中的任一项的方法,其中烯烃是选自C₄烯烃、C₅烯烃、C₇-C₁₂烯烃及其混合物的混合物。其余变量的限定在第一至第二十二实施方案以及本文所述的其它实施方案中提供。

[0099] 在第二十四实施方案中,本公开提供了根据第一至第二十三实施方案中的任一项的方法,其中塑料和催化剂之间的重量比为约40:1至约2:1。其余变量的限定在第一至第二十三实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。在一个实施方案中,塑料和催化剂之间的重量比为约40:1至约2:1、约35:1至约2:1、约30:1至约25:1、约20:1至约2:1、

约15:1至约2:1、约10:1至约2:1、约5:1至约2:1、约3:1至约2:1、约40:1至约5:1、约40:1至约10:1、约40:1至约15:1、约40:1至约20:1、约40:1至约25:1、约40:1至约30:1、或约40:1至约35:1。在一个实施方案中,塑料和催化剂之间的重量比为约40:1、约35:1、约30:1、约25:1、约20:1、约15:1、约10:1、约5:1、约3:1或约3:1。

[0100] 在第二十五实施方案中,本公开提供了根据第一至第二十四实施方案中的任一项的方法,其中塑料和催化剂之间的重量比为约30:1至约5:1。其余变量的限定在第一至第二十四实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0101] 在第二十六实施方案中,本公开提供了根据第一至第二十五实施方案中的任一项的方法,其中塑料和催化剂之间的重量比为约20:1至约8:1。其余变量的限定在第一至第二十五实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0102] 在第二十七实施方案中,本公开提供了根据第一至第二十六实施方案中的任一项的方法,其中塑料和催化剂之间的重量比为约10:1。其余变量的限定在第一至第二十六实施方案以及本文所述的其它实施方案中提供。

[0103] 在第二十八实施方案中,本公开提供了根据第一至第二十七实施方案中的任一项的方法,其中塑料的转化率为至少约25%。其余变量的限定在第一至第二十七实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。在一个实施方案中,塑料的转化率为至少25%、至少30%、至少35%、至少40%、至少45%、至少50%、至少55%、至少60%、至少65%、至少70%、至少75%、至少80%、至少85%、至少90%或至少95%。

[0104] 在第二十九实施方案中,本公开提供了根据第一至第二十八实施方案中的任一项的方法,其中塑料的转化率为至少约40%。其余变量的限定在第一至第二十八实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0105] 在第三十实施方案中,本公开提供了根据第一至第二十九实施方案中的任一项的方法,其中塑料的转化率为至少约60%。其余变量的限定在第一至第二十九实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0106] 在第三十一实施方案中,本公开提供了根据第一至第三十实施方案中的任一项的方法,其中塑料的转化率为至少约90%。其余变量的限定在第一至第三十实施方案以及本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0107] 在第三十二实施方案中,本公开提供了根据第一至第三十一实施方案中的任一项的方法,其中烯烃的收率为至少约25%。其余变量的限定在第一至第三十一实施方案以及本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。在一个实施方案中,烯烃的收率为至少30%、至少35%、至少40%、至少45%、至少50%、至少55%、至少60%、至少65%、至少70%、至少75%、至少80%、至少85%、至少90%或至少95%。

[0108] 在第三十三实施方案中,本公开提供了根据第一至第三十二实施方案中的任一项的方法,其中烯烃的收率为至少约70%。其余变量的限定在第一至第三十二实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0109] 在第三十四实施方案中,本公开提供了根据第一至第三十三实施方案中的任一项的方法,其中烯烃的收率为至少约80%。其余变量的限定在第一至第三十三实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0110] 在第三十五实施方案中,本公开提供了根据第一至第三十四实施方案中的任一项

的方法,其中催化剂选自P-SiO₂、15WZr、25WZr、H-ZSM-5、Al-MCM-41、Al-SBA-15和HY(30)。其余变量的限定在第一至第三十四实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0111] 在第三十六实施方案中,本公开提供了根据第一至第三十五实施方案中的任一项的方法,其中该方法还包括通过冷凝器部分将所得液体热解产物与所得气态热解产物分离。其余变量的限定在第一至第三十五实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0112] 在第三十七实施方案中,本公开提供了根据第一至第三十六实施方案中的任一项的方法,其中微波辅助的浆料反应器包括反应容器和微波源。其余变量的限定在第一至第三十六实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0113] 在第三十八实施方案中,本公开提供了根据第三十七实施方案的方法,其中反应容器包括

[0114] 用于添加塑料的塑料入口;以及

[0115] 用于将气流注入反应容器的气体入口。

[0116] 其余变量的限定在第三十七实施方案和本文所述的其它实施方案中提供。

[0117] 在第三十九实施方案中,本公开提供了根据第三十七或第三十八实施方案的方法,其中反应容器为管状反应器。

[0118] 在第四十实施方案中,本公开提供了根据第三十七至第三十九实施方案中任一项的方法,其中反应容器还包括多孔块料(frit)。其余变量的限定在第三十七至第三十九实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0119] 在第四十一实施方案中,本公开提供了根据第四十实施方案的方法,其中多孔块料是固定在反应容器中的多孔石英块料。其余变量的限定在第四十实施方案和本文所述的其它实施方案中提供。

[0120] 在第四十二实施方案中,本公开提供了根据第三十七至第四十一实施方案中的任一项的方法,其中反应容器包括微波感受器。其余变量的限定在第三十七至第四十一实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0121] 在第四十三实施方案中,本公开提供了根据第四十二实施方案的方法,其中微波感受器是SiC整体件(monolith)。其余变量的限定在第四十二实施方案和本文所述的其它实施方案中提供。

[0122] 在第四十四实施方案中,本公开提供了根据第三十七至第四十三实施方案中的任一项的方法,其中微波源发射微波以熔融塑料以在反应容器中形成浆料。其余变量的限定在第三十七至第四十三实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0123] 在第四十五实施方案中,本公开提供了根据第三十七至第四十四实施方案中的任一项的方法,其还包括用于测量所述反应器容器内的核心温度的温度探头。其余变量的限定在第三十七至第四十三实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0124] 2. 一锅式热解系统

[0125] 在第四十六实施方案中,本公开提供了一种一锅式热解系统,其包括

[0126] 微波辅助的浆料反应器;以及

[0127] 冷凝器部分;

[0128] 其中,微波辅助的浆料反应器包括反应容器和微波源。

[0129] 在第四十七实施方案中,本公开提供了根据第四十六实施方案的一锅式热解系统,其中反应容器包括

[0130] 用于添加塑料的塑料入口;以及

[0131] 用于将气流注入反应容器的气体入口。

[0132] 其余变量的限定在第四十六实施方案和本文所述的其它实施方案中提供。

[0133] 在第四十八实施方案中,本公开提供了根据第四十六或第四十七实施方案的一锅式热解系统,其中反应容器为管状反应器。其余变量的限定在第四十六或第四十七实施方案以及本文所述的其它实施方案中提供。

[0134] 在第四十九实施方案中,本公开提供了根据第四十六至第四十八实施方案中的任一项所述的一锅式热解系统,其中反应容器还包括多孔块料。其余变量的限定在第四十六至第四十八实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0135] 在第五十实施方案中,本公开提供了根据第四十九实施方案的一锅式热解系统,其中多孔块料是固定在反应容器中的多孔石英块料。其余变量的限定在第四十九实施方案和本文所述的其它实施方案中提供。

[0136] 在第五十一实施方案中,本公开提供了根据第四十六至第五十实施方案中的任一项所述的一锅式热解系统,其中反应容器包括微波感受器。其余变量的限定在第四十六至第五十实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0137] 在第五十二实施方案中,本公开提供了根据第五十一实施方案的一锅式热解系统,其中微波感受器是SiC整体件。其余变量的限定在第五十一实施方案和本文所述的其它实施方案中提供。

[0138] 在第五十三实施方案中,本公开提供了根据第四十六至第五十二实施方案中的任一项所述的一锅式热解系统,其中微波源发射微波以熔融塑料以在反应容器中形成浆料。其余变量的限定在第四十六至第五十二实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0139] 在第五十四实施方案中,本公开提供了根据第四十六至第五十三实施方案中的任一项的一锅式热解系统,其还包括用于测量所述反应容器内的核心温度的温度探头。其余变量的限定在第四十六至第五十三实施方案以及本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0140] 在第五十五实施方案中,本公开提供了根据第四十六至第五十四实施方案中的任一个所述的一锅式热解系统,其中冷凝器部分通过连接装置与微波辅助的浆料反应器连接。其余变量的限定在第四十六至第五十四实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0141] 在第五十六实施方案中,本公开提供了根据第五十五实施方案的一锅式热解系统,其中连接装置为玻璃管。其余变量的限定在第五十五实施方案和本文所述的其它实施方案中提供。

[0142] 在第五十七实施方案中,本公开提供了根据第五十六实施方案的一锅式热解系统,其中玻璃管被加热带包围。其余变量的限定在第五十六实施方案和本文所述的其它实施方案中提供。

[0143] 在第五十八实施方案中,本公开提供了根据第四十六至第五十七实施方案中的任一项的一锅式热解系统,其中冷凝器部分将液体热解产物与气态热解产物分离。其余变量的限定在第四十六至第五十七实施方案及本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0144] 在第五十九实施方案中,本公开提供了根据第五十八实施方案的一锅式热解系统,其中冷凝器部分包括至少一个冷却系统。其余变量的限定在第五十八实施方案和本文所述的其它实施方案中提供。

[0145] 在第六十实施方案中,本公开提供了根据第五十九实施方案的一锅式热解系统,其中至少一个冷却系统是水冷系统。其余变量的限定在第五十九实施方案和本文所述的其它实施方案中提供。

[0146] 在第六十一实施方案中,本公开提供了根据第五十八至第六十实施方案的一锅式热解系统,其中冷凝器部分包括至少一个冷凝器。其余变量的限定在第五十八至第六十实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0147] 在第六十二实施方案中,本公开提供了根据第四十六至第六十一实施方案中任一项的一锅式热解系统,其中冷凝器部分连接到气体收集元件和液体收集元件。其余变量的限定在第四十六至第六十一实施方案和本文所述的其它实施方案中的任一个中提供。

[0148] 在第六十三实施方案中,本公开提供了根据第六十二实施方案的一锅式热解系统,其中气体收集元件为气袋。其余变量的限定在第六十二实施方案和本文所述的其它实施方案中提供。

[0149] 在第六十四实施方案中,本公开提供了根据第六十三实施方案的一锅式热解系统,其中液体收集元件是玻璃瓶。其余变量的限定在第六十三实施方案和本文所述的其它实施方案中提供。

[0150] 在第六十五实施方案中,本公开提供了根据第六十四实施方案的一锅式热解系统,其中玻璃瓶浸没在冰浴中。其余变量的限定在第六十四实施方案和本文所述的其它实施方案中提供。

[0151] 3. 固体酸在热解方法中的用途

[0152] 在第六十六实施方案中,本公开提供了固体酸在将包含聚烯烃聚合物的塑料转化为烯烃的热解方法中的用途;其中所述固体酸选自P-SiO₂、15WZr、25WZr、H-ZSM-5、Al-MCM-41、Al-SBA-15和HY(30)。

[0153] 在第六十七实施方案中,本公开提供了根据第六十六实施方案的用途,其中热解方法包括在约350°C至约500°C之间的温度下在一锅式热解系统中使塑料与催化剂接触。

[0154] 在第六十八实施方案中,本公开提供了根据第六十七实施方案的用途,其中一锅式热解系统包括微波辅助的浆料反应器。其余变量的限定在第六十七实施方案和本文所述的其它实施方案中提供。

[0155] 4. 限定

[0156] 为了便于理解本文所述的本公开,下面限定了一些术语。除非另有限定,本文使用的所有技术和科学术语具有与本公开所属领域的普通技术人员通常理解的相同的含义。如有冲突,以本申请(包括限定)为准。除非上下文另有要求,单数术语包括复数术语,且复数术语包括单数术语。本文提及的所有出版物、专利和其它参考文献均通过引用以其整体并入用于所有目的,就好像每个单独的出版物或专利申请都被具体且单独地指出通过引用并

入一样。

[0157] 尽管在本公开的实践或测试中可以使用与本文所述方法和材料类似或等效的方法和材料,但下文描述了合适的方法和材料。材料、方法和实例仅供说明之用,并不旨在限制。根据详细描述和权利要求书,本公开的其它特征和优点将会显而易见。

[0158] 在本说明书和所附权利要求书中,单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数指代物,除非上下文另有明确规定。术语“一个”(或“一种”)以及术语“一个或多个”和“至少一个”在本文中可以互换使用。在某些方面,术语“一个”或“一种”表示“单个”。在其它方面,术语“一个”或“一种”包括“两个或更多个”或“多个”。

[0159] 术语“约”在本文中用于表示大约、大致、左右或在其区域中。当术语“约”与数值范围结合使用时,它通过扩大在所列数值之上和之下的边界来修饰该范围。一般而言,术语“约”在本文中用于以向上或向下(高出或低于)10%的差异在所述值之上和之下来修饰数值。

[0160] 本文所用的术语“烯烃(alkene)”或“烯炔(olefin)”通常是指衍生自 C_{2-12} 直链或支化的炔通过除去单个氢分子而具有至少一个碳碳双键的单价基团。烯烃的实例包括但不限于乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯和癸烯的高级同系物和异构体。

[0161] 本文所用的术语“塑料”通常是指基于主要由碳和氢组成的有机大分子的材料,例如聚烯烃,或还包含氧,例如聚酯、聚醚、丙烯酸和甲基丙烯酸系聚合物、聚缩醛,或还包含氮的大分子,例如聚酰胺和聚氨酯,或还包含卤素的大分子,例如聚氯乙烯和氟化聚合物,或含硫大分子,例如多硫化物和聚砷,或通过组合各种单体获得的共聚物,例如丙烯腈-丁二烯共聚物(ABS)等。在一个实施方案中,本公开中使用的塑料是再生塑料,即,通过适当的机械选择和研磨操作从家庭和/或工业废物中回收的,如本领域中已知的。因此,它还可以包含用于生产源自再生塑料的制品的各种添加剂和其它组分。在一个实施方案中,所用的塑料的碳含量为大于45重量%、大于60重量%或大于70重量%。在一个实施方案中,所用的塑料的氢含量大于5重量%、大于8重量%或大于12重量%。在一个实施方案中,氧含量小于20重量%,小于10重量%,或小于7重量%。在一个实施方案中,氮、卤素和硫的含量总和小于3重量%,小于2重量%,或其小于0.5重量%。

[0162] 本文所用的术语“聚烯烃聚合物”通常是指所有聚合物和共聚物(包括高压低密度聚乙烯(LDPE)、非均相聚合物、无规、嵌段和接枝聚合物、互聚物和共聚物),其包含一种或多种聚合单体,所述聚合单体选自乙烯、具有3至20个碳原子的 α 烯烃(例如1-丙烯、1-丁烯、1-己烯、苯乙烯、1-庚烯和1-辛烯)、4-甲基-1-戊烯和/或具有2至20个碳原子的炔属不饱和单体和/或具有4至18个碳原子的二烯烃以及本领域中用于改变聚合物密度的任何其它单体。非均相聚合物包括齐格勒-纳塔聚合聚合物,例如LLDPE和HDPE,并且包括产品如陶氏化学公司生产的DOWLEX™直链低密度聚乙烯(LLDPE)。无规共聚物包括使用茂金属或受限几何催化剂技术聚合的共聚物,并且包括聚合物如可从陶氏化学公司获得的AFFINITY™聚烯烃弹性体和ENGAGE™聚烯烃弹性体以及可从埃克森美孚获得的EXACT™聚烯烃。聚合这些无规共聚物的方法是本领域所熟知的,并且包括在美国专利号5,272,236和5,278,272中描述的那些。嵌段共聚物包括使用链梭移技术和两种催化剂物质聚合而成的那些共聚物,例如公开在美国专利号7,355,089中,并且包括聚合物如陶氏化学公司生产的INFUSE™烯烃嵌段共聚物。此外,本公开中的术语“聚烯烃聚合物”限定为具有通过光散射测定的大于1,000克/

摩尔(在一个实施方案中,为2,000克/摩尔、大于4,000克/摩尔、或可高达1000万克/摩尔)的平均分子量的聚合物。聚烯烃聚合物可以是主要由聚合乙烯单体和聚合 α 烯烃单体(例如1-辛烯)组成的共聚物。聚烯烃聚合物可以是主要由聚合丙烯单体和聚合 α 烯烃单体(例如乙烯)组成的共聚物。这样的丙烯类聚合物包括均聚物聚丙烯、抗冲丙烯类共聚物和无规丙烯类共聚物。其它更专业的聚合物包括乙烯/丙烯酸共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物和乙烯/苯乙烯互聚物、卤化聚合物和含有马来酸酐部分的聚合物。

[0163] 术语“聚丙烯”是指含有超过50.0%(按数量计)的重复丙烯衍生单元的聚烯烃。在一个实施方案中,聚丙烯均聚物和/或聚丙烯共聚物中至少85%(按数量计)的重复单元是丙烯单元。在一个实施方案中,本文所用的聚丙烯是指由100%重复丙烯单元组成的聚合物。

[0164] 本文所用的术语“全同立构聚丙烯”通常是指侧链基团(例如,烷基,如甲基)定位于碳主链一侧上,或者所有甲基中至少10%、20%、30%、40%、50%、60%、80%、90%或更多定位于碳主链一侧上的聚丙烯,使得全同立构聚丙烯具有比非全同立构聚合物(例如,聚丙烯)更高的结构刚性或结晶度。

[0165] 本文所用的术语“无定形聚丙烯”或“无规立构聚丙烯”通常是指侧链基团(例如,烷基,如甲基)沿聚合物链具有随机取向的聚丙烯。“无定形”是指非结晶的,例如不具有确定的形状,也不具有明显的结构刚性。无规立构聚丙烯可以通过均聚丙烯与选自丙烯、乙烯、丁烯和辛烯中的一种共聚单体的聚合而获得的或可获得的无规共聚物,或者是聚丙烯与乙烯-丙烯的嵌段共聚物。

[0166] 本文使用的术语“间同立构聚丙烯”通常是指其中取代基(例如烷基如甲基)具有沿聚合物链的交替位置的聚丙烯。在一个实施方案中,术语“间同立构聚丙烯”被限定为具有10%或更多的间同立构五单元组(pentad)。

[0167] 本文使用的术语“微波感受器”通常是指将电磁材料重新导向至自身的材料。作为一个实例,微波感受器可以由碳化硅材料制成,但是可以使用具有这种特性的任何材料。在一些实例中,微波感受器可以包括吸收微波能量的材料(例如,微波海绵)。作为一个实例,微波感受器的材料在微波加热1min内可达到200+°C的温度,但其它变型和材料特性也是可行的。

[0168] 本文使用的术语“润滑剂”通常是指可引入两个或更多个移动表面之间并降低两个彼此相对移动的相邻表面之间的摩擦水平的物质。在一个实施方案中,它是指碳数分布在约13至约60之间的烃的混合物。

[0169] 本文所用的术语“碳数分布”通常是指组合物中存在的化合物的范围,其中每种化合物由存在的碳原子数限定。

实施例

[0170] 下列实施例提供了本公开方法的有用实施方案。应当理解,给出的实施例仅用于说明目的。

[0171] 一般材料和方法

[0172] a. 材料

[0173] 低密度聚乙烯(MW4000Da)、氯铂酸(H_2PtCl_6 , 8重量%溶于 H_2O)、乙醇(200酒精度)、

二氯化锆水合物 ($\text{ZrOCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, >99%)、氢氧化铵 (NH_4OH)、磷酸 (H_3PO_4)、偏钨酸铵水合物 (99.99% 痕量金属基数)、二氧化硅 (介孔 SBA-15, 粒径 <150 μm , 孔径 6nm)、硅胶 (高纯度级, 孔径 60 \AA , 70-230目) 和氯化铝 (AlCl_3 , >99%) 均获自 Sigma-Aldrich。正二十八烷获自东京化成工业公司。沸石-Y (CBV720, Si:Al=30, H型) 来自 Tokyo Chemical Industry。Al-MCM-41 (Si:Al=25) 是由 ACS 材料获得的。二氯甲烷获自 Fisher Scientific。使用超纯水 (1型) (Direct-Q 3UV-R)。所有化学品均按接收态使用。

[0174] b. 催化剂制备

[0175] b-1. 0.5Pt-HY (30) 的合成

[0176] 沸石 HY (30) 在使用前在空气中在 550 $^\circ\text{C}$ 下煅烧 4 小时 (升温速率为 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$)。通过用氯铂酸 (H_2PtCl_6 , 8 重量% 溶于 H_2O ; Sigma-Aldrich) 溶液湿式浸渍 HY (30) 载体来合成 HY (30) 上 Pt 的催化剂。将 2.0g HY (30) 用 0.064M 氯铂酸溶液浸渍。然后将浸渍材料在 110 $^\circ\text{C}$ 下在空气中干燥, 然后在静态空气中在 550 $^\circ\text{C}$ 下煅烧 4 小时 (2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率)。该催化剂负载有 0.5 重量% Pt。

[0177] b-2. P-SiO₂ 的合成

[0178] 通过浸渍制备 P-SiO₂ 催化剂 (H_3PO_4 , 10 重量%)。首先, 用 H_3PO_4 水溶液浸渍 SiO₂ (高纯度级, 孔径 60 \AA , 70-230目, Sigma-Aldrich)。在加热板上在 75 $^\circ\text{C}$ 下蒸发溶剂, 然后在烘箱中在 110 $^\circ\text{C}$ 下干燥 12 小时, 将细粉催化剂在坩埚中在空气中在 500 $^\circ\text{C}$ 下煅烧 3 小时 (2 $^\circ\text{C}/\text{min}$)。

[0179] b-3. WO₃/ZrO₂ 的合成

[0180] 首先, 通过用 NH_4OH 沉淀 ZrOCl_2 来制备氢氧化锆 (IV) ($\text{Zr}(\text{OH})_4$)。然后将沉淀物在超纯去离子 (UPDI) 水中老化 24 小时, 通过添加 NH_4OH 调节至 pH 10, 过滤, 然后在 110 $^\circ\text{C}$ 下干燥过夜。将由此获得的固体粉碎, 并在 UPDI 水中连续重新分散 (调节至 pH 10, 持续 30min), 然后过滤以去除 Cl^- 离子, 直到上清液具有背景水平的 Cl^- 离子。使用 0.1M AgNO_3 溶液测试 Cl^- 离子浓度。

[0181] 将最终过滤的 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 在 110 $^\circ\text{C}$ 下干燥过夜, 然后粉碎至 >230目 (<63 μm)。xWZr 载体, 其中 x 对应于 ZrO_2 上 WO_3 载量的重量百分比, 是通过湿法浸渍合成的 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 固体来制备的。将 2.0g $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 用偏钨酸铵水合物溶液 (对于 15% 和 25% 的 WO_3 载量, 分别为 0.042M 和 0.08M) 浸渍, 在 110 $^\circ\text{C}$ 的空气中干燥, 然后在静态空气中在 800 $^\circ\text{C}$ 下煅烧 3 小时 (升温速率为 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$)。制备了 ZrO_2 上 WO_3 载量为 15 重量% 和 25 重量% 的样品。

[0182] b-4. Al-SBA-15 的合成

[0183] 通过浸渍制备 Al-SBA-15 (Si:Al=25) 催化剂。SBA-15 在使用前在 350 $^\circ\text{C}$ 下煅烧 4 小时 (1 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率)。然后将 2.0g 煅烧的 SBA-15 在培养皿中用乙醇 (200 酒精度) 中 0.26M AlCl_3 (>99%) 的溶液浸渍。将浸渍材料在室温下空气中干燥 12 小时, 然后在 80 $^\circ\text{C}$ 的空气中干燥 12 小时, 然后在 540 $^\circ\text{C}$ 下以 1 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率煅烧 4 小时。

[0184] c. 反应器装置

[0185] c-1. 微波腔描述和温度测量

[0186] 使用了由瓦伦西亚 ITACA 研究所制造的单模圆柱形微波谐振器, 其直径为 104.92 毫米且高度为 85 毫米。微波系统在 TE111 模式下运行, 恒定输出功率为 132W。运行频率在

2.45GHz左右,频率跨度可调(0.2-100MHz)。通过改变天线的耦合位置和调整频率跨度来控制样品温度。在微波腔中心高15毫米和直径10毫米的区域内形成几乎均匀的电磁场,其中所有样品均放置在石英管(内径10毫米)内。采用具有毫米范围通道的多孔碳化硅(SiC)整体件作为微波感受器(图2C)。将高温计(CT激光LT,0ptris,-50-975°C)和红外(IR)热成像仪(PI 1M,0ptris,450-1800°C)连接到微波腔,分别实现石英反应器壁的温度测量和轴向温度分布。红外(IR)成像仪还用于监测反应过程中任何局部热点的形成。此外,还使用光纤温度传感器(FISO Technologies Inc.,-40-300°C)测量整体件壁处的内部温度并量化反应器壁和整体件之间的温差。在本公开的整个实施例中,高温计温度读数被用作主要参考温度。

[0187] c-2.微波热解

[0188] 所有反应均在管状反应器(直径=10毫米)中进行,管的中心固定有多孔石英块料(图1B和图2A)。将由与固体酸混合的粉末状LDPE组成的样品放置在管中心的SiC整体件内和上面(图1B和图2A)。实验前,用H₂或N₂吹扫反应器以除去空气。使用质量流量控制器(Brooks Instrument)控制气体流速。将反应器放置在微波腔中,使得整体件位于上述近乎均匀的电磁场区域的中心。微波腔外管的其余部分用加热带包裹,并加热至140°C,以防止管内产物凝结。通常,将1.0g LDPE和100毫克催化剂添加到反应器中。对于使用0.5Pt-HY(30)和Pt-SiO₂的实验,催化剂在使用前在100mL/min等摩尔流量的H₂和He气体中以在250°C下还原2小时(10°C/min升温速率)。将反应器逐渐加热至190°C(<1°C/s),以确保聚合物熔体的良好混合,并快速(加热速率=2-2.5°C/s)至反应设定点(375°C),且通常维持200秒(图3)。将使用冰浴冷却至0°C的蒸馏接收器连接到反应器的出口端。蒸馏接收器与被冷却至6°C的冷凝器部分相结合,以将液体产物与气态烃分离。将Tedlar袋连接到冷凝器部分的后端,用于在线收集所产生的气态烃。完成后,将反应器迅速冷却至室温,并使用二氯甲烷(DCM)从蒸馏接收器和反应器中提取液体产物。

[0189] c-3.常规热解

[0190] 常规热解所采用的装置与微波热解几乎相同,除了使用高温加热带代替微波来加热反应区(图2B和图4)。热电偶测量内部温度,并使用PID控制器控制加热。

[0191] d.催化剂表征

[0192] 通过X射线衍射仪(BrukerD8)对催化剂进行晶相鉴定,采用Cu K α 辐射($\lambda=1.54056\text{\AA}$),电压为40kV,电流为40mA,在 $2\theta=10\sim 70^\circ$ 之间,且扫描速率为0.05次/秒。使用Xenocs SAXS/WAXS(Xenocs,法国萨塞纳日)在 $2\theta=0.02\sim 8^\circ$ 范围内使用Cu K α 辐射($\lambda=1.542\text{\AA}$)来记录催化剂的小角度X射线散射图案。样品到探测器的距离为550毫米。使用Rigaku WDXRF上的X射线荧光(XRF)光谱分析元素组成。在配备有肖特基场发射枪(FEG)的Auriga 60显微镜(Carl Zeiss NTS GmbH,德国)上对材料进行扫描电子显微镜(SEM)和能量色散X射线光谱(EDX)分析。使用场发射透射电子显微镜JEM-2010F FasTEM在200kV下进行透射电子显微镜(TEM)分析。采用Micromeritics ASAP 2020仪器在-196°C下进行N₂物理吸附。在Auto Chem II Micromeritics仪器上以脉冲模式进行CO化学吸附。将预还原的样品装入石英U型管反应器中,并在10%H₂/He流中加热至250°C并持续2小时(升温速率为10°C/min)。在配备有32毫米KBr窗口的自制派热克斯管状流动池中,以透射模式记录吸附

吡啶和之后的吡啶热解吸的傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱。将样品压入自支撑晶片 (约15毫克、1.3平方厘米和40巴/平方厘米压力) 中,放置在石英样品架中,并在纯氩气流中加热至300°C (升温速率为10°C/min),并在该温度下停留1小时。然后,将温度降至150°C,并通过使用微量注射器通过隔膜口注入液体吡啶 (5 μ l, 99.8%; Sigma-Aldrich), 来用吡啶蒸气处理样品。饱和后,用纯氩冲洗样品30min,并记录吡啶饱和样品的光谱。最后,在恒定的氩气流下,以10°C/min的速率将温度升至300°C,并每隔1min记录一次光谱。使用Omnice 8.2软件进行积分和峰值反卷积。

[0193] e. 产物分析

[0194] 将反应过程中形成的气态产物收集在Tedlar气体采样袋中并用GC-FID (AgilentHP-PL0T/Q GC柱) 进行分析。通过添加约20mL CH₂Cl₂来提取残余油混合物。添加约20mg正二十八烷作为内标,并将溶液在涡旋混合器中混合,直至正二十八烷完全溶解。通过GC-FID (Agilent HP-1柱) 对所得溶液进行分析以进行产物量化,并使用注射式过滤器过滤后进行GC-MS (Agilent DB-5柱) 来产物鉴定。使用C₁-C₃₅分析标准测量所有产物的校准系数和停留时间 (图5-7)。

[0195] LDPE的转化率计算如下:

$$[0196] \quad \text{LDPE 转化率}(\%) = \frac{W_{\text{Rxt},i} - W_{\text{Rxt},f}}{W_{\text{LDPE},i}} \times 100\%$$

[0197] 其中W_{Rxt,i}是含有聚合物、催化剂和整体件的反应器的初始重量,W_{Rxt,f}是反应器的最终重量,且W_{LDPE,i}是所用LDPE的初始重量。

[0198] 烷烃/烯烃选择性计算如下:

$$\text{烯烃选择性}(\%) = \frac{\text{烯烃的摩尔收率}}{\text{产物的总收率}} \times 100\%$$

$$\text{烯烃的摩尔收率} = \sum_{n=2}^{17} (\text{C}_n \text{ 烯烃的收率})$$

[0199]

产物的总收率 =

$$\sum_{n=1}^{17} (\text{C}_n \text{ 烷烃的收率}) + \sum_{n=2}^{17} (\text{C}_n \text{ 烯烃的收率}) + \sum (\text{芳族产物的收率})$$

[0200] 采用GC-FID量化C_n烷烃、C_n烯烃和芳烃的收率。

[0201] f. 废催化剂的焦炭表征

[0202] 通过用DCM冲洗反应器来收集焦炭样品,然后在70°C的空气中干燥样品。在Q600 SDT (TA仪器) 上进行TGA和DSC分析。在环境条件下,使用配备有15倍物镜的HoribaLabRam显微镜和325nm紫外激光记录焦炭样品的拉曼光谱。使用OMNIC软件对光谱进行反卷积。

[0203] g. 温度分布测量

[0204] 在整体件的中心 (使用光纤温度传感器) 和壁 (使用高温计) 进行不同流动条件下 (3-150mL/min) 的温度测量。使用各种填料材料 (无填料、石英和LDPE) 来消除壁和整体件之间的空隙。使用了图8中描述的实验装置。此外,还使用红外成像仪扫描微波加热过程中的热点。

[0205] h.微波加热的COMSOL模拟

[0206] 对微波腔内结构化反应器进行建模需要研究多种耦合现象:电磁场和固体中电磁能量的耗散、经过反应器的流体流、以及每个相内和相间的热传输。本公开的实施例中使用了文献中的SiC的热导率(约100W/m-K)和介电特性(9.8-1.1j)(参见A.Malhotra等人, Temperature Homogeneity under Selective and Localized Microwave Heating in Structured Flow Reactors, Industrial&Engineering Chemistry Research, 60(18) (2021) 6835-6847;或H.Goyal等人, Scaleup of a Single-Mode Microwave Reactor, Industrial&Engineering Chemistry Research, 59(6) (2019) 2516-2523)。求解电场后,得到稳态传热方程,其中由电场耗散产生的产热项(MW加热)给出为:

$$[0207] \quad \dot{Q}_{j,emw} = 0.5\sigma|\mathbf{E}|^2 + \pi\epsilon_0\epsilon_c|\mathbf{E}|^2$$

[0208] 其中, \mathbf{E} 是电场矢量, f 是微波辐射的频率, ϵ_0 是真空介电常数, ϵ_c 是相对介电常数的复数部分,且 σ 是电导率。 \mathbf{E} 是通过使用金属腔的阻抗边界条件求解麦克斯韦方程来获得的,以尽量减少计算负荷。使用同轴端口为腔提供能量。在石英管的入口和出口处采用一阶散射条件以避免反射伪影。反应器管暴露于室温下,其中根据牛顿冷却定律,它将热量散失到环境中(参见R.B.Bird等人, Transport phenomena, 2nd, Wiley international ed., J. Wiley, New York, 2002)。为了确定气体流速在温差中的作用,求解了Navier-Stokes方程,以确定本文分析的低流速下建立的层流状态下的反应器内的流场。通过热传输迭代求解流动分布。不同流速的影响是通过随着流速增加而增加的平均努塞尔特数来确定的。在壁和整体件之间的区域模拟了具有有效热性能的域,以确定填料特性的作用。

[0209] i. 流程建模、技术经济和生命周期分析

[0210] 为了与市场进行比较,考虑了从烯烃生产润滑剂,对MW浆料技术的经济潜力进行了评价。被设计为通过热解从LDPE生产润滑剂的集成方法由图9所示的各阶段组成。该方法使用 AspenPlus® v. 11 建模,并在图10至图12中进行了更详细地限定。链烷烃和烯烃的代表性组分见表1。

[0211] 表1.

碳数	代表性化合物	
	烷烃	烯烃
1	甲烷	-
2	乙烷	乙烯
3	丙烷	丙烯
4	丁烷	2-甲基丙-1-烯
5	戊烷	2-甲基丁-1-烯
6	2-甲基戊烷	2-甲基戊-2-烯
7	2-甲基己烷	2-甲基己烯
8	2-甲基庚烷	辛-4-烯
9	2-甲基辛烷	壬-4-烯
10	2-甲基壬烷	癸-5-烯
11	2-甲基癸烷	十一碳-5-烯
12-19	十五烷	十五碳-7-烯
轻质烯烃低聚的 C6-C10 级分 ^a		辛-4-烯
润滑剂级分 ^b		三十烯

[0212] ^a-假设低聚在C.S.Hsia-Chean等人,Production of lubricant range hydrocarbons from light olefins,US4568786(709143) (1986) 报告的低聚的第一步中停止。

[0214] ^b-取自C.Yang等人,Oil fingerprinting analysis using gas chromatography-quadrupole time-of-flight(GC-QTOF),Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics:Fingerprinting and Source Identification,2nd Edition (2016) 449-480中分析的商业润滑剂中最具代表性的组分。

[0215] 其大部分特性都是从Aspen数据库中获得的。仅LDPE通过使用Joback方法限定分子结构并使用反应焓(参见P.L.Splitstone等人,The Enthalpies of Combustion and Formation of Linear Polyethylene,Journal of Research of the National Bureau of Standards-A.Physics and Chemistry,78A(5) (1974) 611-616),热容量(参见S.S.Chang,Heat capacities of Polyethylene from 2 to 360K.I Standard Samples of Linear and Branched Polyethylene Whole Polymer,Journal of Research of the National Bureau of Standards-A.Physics and Chemistry 77A(4) (1973) 395-405),以及国家标准局报告支化聚乙烯的熔融热(参见Broadhurst,Thermodynamic Properties of Polyethylene Predicted from Paraffin Data,Journal of Research of the National Bureau of Standards-A.Physics and Chemistry,67A(3) (1963) 233-240)来建模。

[0216] 进行了技术经济(TEA)和生命周期分析(LCA),以评价MW浆料技术的经济潜力和环境影响。该工厂运行8,000小时/年,且处理32,000公吨/年的清洁LDPE。该产能对应于过去

十年美国每年平均生产的LDPE的1% (320.8万吨/年, 参见Tiseo, Y, Low density polyethylene production in the United States from 1990 to 2019)。该值也在其它著作中报告的工业回收设施范围内(参见M.Larrain等人, Techno-economic assessment of mechanical recycling of challenging post-consumer plastic packaging waste, Resour Conserv Recy 170 (2021))。针对表2中研究的案例进行了TEA和LCA, 目的是确定传统vs. MW浆料反应器的影响, 以及使用对烯烃具有不同选择性的催化剂的效果。

[0217] 表2. TEA和LCA研究中评价的案例。

案例研究	技术描述
Conv	采用传统加热方式进行 LDPE 热解。
[0218] 整体件-Pt	采用传统加热方式进行 LDPE 热解, 并使用具有 0.5Pt-HY(30)的整体件来改善热传递。
整体件-Al	采用传统加热方式进行 LDPE 热解, 并使用具有 Al-SBA-15 的整体件来改善对烯烃的选择性和热传递。
MW-Pt	在 0.5Pt-HY(30)上进行的 LDPE MW 热解。

[0219] MW-Al 在 Al-SBA-15 上进行的 LDPE MW 热解。

[0220] 请注意, 不包括使用氢气作为传热载体, 因为它比氮气更昂贵, 并且获得较低的烯烃转化率。进行LCA以评价MW浆料vs. 传统加热在润滑剂生产中的环境性能。系统扩展法用于估算该方法的排放量, 简化如图13所示。一公斤润滑剂被视为一个功能单位, 用于分析与Ecoinvent数据库v3.8中的油基润滑剂进行比较(参见E.Santos等人, A catalytic reactive distillation approach to high density polyethylene pyrolysis-Part 1-Light olefin production, Chemical Engineering Journal 378 (2019) 122077)。

[0221] 实施例1: 反应参数优化

[0222] 反应温度和鼓泡气体流速进行优化(图14), 温度为375°C且N₂为100ml/min, 200秒内沸石-Y(HY)上的转化率达到>96%。在没有HY的情况下, 375°C以下未观察到任何活性(根据TGA; 图14A)。因此, 固体酸明显促进了广泛的低温裂解。在HY上负载Pt(表3)略微提高了烷烃的收率, 这是因为Pt具有氢化烯烃的能力; 但是, 这种影响可以忽略不计(烯烃选择性的差异<5%), 可能是由于Pt的快速结焦。在Pt-SiO₂催化剂上的催化热解显示出可忽略不计的LDPE转化率(<7%), 排除了在这些短接触时间内在Pt-HY上氢解途径的可能性。

[0223] 表3. 在MW加热和CH的不同气体流动条件下, 0.5Pt-HY、1.0Pt-SiO₂和Al-SBA-15上LDPE热解的结果。反应条件: 温度-375°C、气体流速-100ml/min和时间-200秒。

[0224]	催化剂	加热模式	气体	LDPE 转化率 (%)	产物选择性 (%)		
					烷烃	烯烃	芳烃
	0.5Pt-HY	MW	H ₂	96.4	71.71	24.70	3.57
	0.5Pt-HY	MW	N ₂	96.1	59.61	37.72	2.67
	0.5Pt-HY	CH	N ₂	13.4	86.74	12.8	0.46
	0.5Pt-HY	CH-整体件	N ₂	45.5	69.42	26.84	3.74
	0.5Pt-HY	CH-整体件	N ₂ (3ml/min)	14.2	-	-	-
	1.0Pt-SiO ₂	MW	H ₂	7.5	67.18	32.08	0.74
	Al-SBA-15	MW	H ₂	90.6	12.43	87.45	0.12
	Al-SBA-15	MW	N ₂	89.7	12	87.9	0.1
[0225]	Al-SBA-15	CH-整体件	H ₂	68.16	24.4	75.42	0.18

[0226] 实施例2: 催化剂和反应性的评价

[0227] 几种酸催化剂上的微波热解得到C₄-C₁₂烃类(图15B,D-E)。转化率遵循以下次序: P-SiO₂<15WZr<25WZr<Al-MCM-41<Al-SBA-15<HY(图15A)。反应蒸馏缩窄了产物分子量分布,并有效地分离了C₉以下的产物(>C₁₀烃的收率较低)。较重的烃会发生返混并进一步裂解,因为加热带仅达到140°C,低于其沸点。预计这种分布可以通过改变蒸馏单元(反应器排气)温度来进行调整;在热损失较小的大规模系统中不需要加热带,并且系统可以接近绝热运行。催化活性源于酸位点密度、酸强度和孔隙率之间的相互作用。例如,P-SiO₂的布朗斯台德酸位点(BAS)密度从30μmol/g(300°C)急剧下降到4μmol/g(375°C),而Al-MCM-41和Al-SBA-15则显示出从约60μmol/g更缓慢地下降到约40μmol/g。因此,P-SiO₂的较低活性与其弱酸位点有关。另一方面,Al-MCM-41和Al-SBA-15表现出更高的活性,因为它们具有更高的BAS密度并且其酸位点具有更高的内在强度(表4)。

[0228] 表4. 不同催化剂样品的结构特性。

样品	BET 表面积 (m ² /g)	V _{micro} ^a (cm ³ /g)	V _{meso} ^b (cm ³ /g)	布朗斯台德 酸位点 (μmol/g) ^c	路易斯酸位 点 (μmol/g) ^c
HY(30)	566	0.29	0.28	320	100
0.5Pt-HY(30)	555	0.29	0.28	-	-
P-SiO ₂	323	-	0.52	30	0.22
15WZr	54	-	0.15	30	37
25WZr	54	-	0.15	-	-
Al-MCM-41	881	-	0.78	63	74
SBA-15	435	-	0.52	-	-
Al-SBA-15	303	-	0.46	53	140
Al-SBA-15 [#]	-	-	-	50	123

[0230] ^a-获自t图结果;^b-获自BJH解吸结果;^c-使用吸附吡啶的FTIR测得;[#]-在550°C静态空气中煅烧后的废催化剂

[0231] Al-MCM-41和Al-SBA-15之间的差异可能是由于其孔径差异所致,Al-MCM-41为约3.4nm vs. Al-SBA-15为约5.5nm(使用N₂物理吸附获得)。对废Al-SBA-15催化剂的后表征进一步表明,在550°C静态空气中煅烧后,废催化剂中的BAS密度没有变化(表4),表明该催化剂坚固且可重复使用。

[0232] HY上的反应主要生成单支化和双支化的烷烃(约70%)作为主要产物(图15B)。相反,多介孔材料具有较大的孔径(约2-50纳米)和低到中等的酸强度。有趣的是,它们以高选择性(79-88%;图15C)生产了具有内部C=C键的直链或单支化的烯烃。P-SiO₂和WZr由于其比其它的密度较低或布朗斯台德酸位点较弱,所以产生的C₇-C₁₇级分略高。吸附吡啶的FTIR光谱结合热解吸证实P-SiO₂具有更少且更弱的布朗斯台德酸位点。烯烃选择性遵循Al-SBA-15>Al-MCM-41>xWZr>P-SiO₂>>HY(30)。

[0233] 实施例3:瞬态LDPE MW浆料热解

[0234] HY和Al-SBA-15上的接触时间实验显示出200秒内约96%和约90%的转化率。LDPE转化率随反应时间单调增加,而产物分布变化不大(图16)。C₄-C₁₂烃是主要产物;长链烃的裂解速度较快,导致二次裂解成更轻的产物。随着时间延长,Al-SBA-15消耗中等大小的级分(C₅-C₇)形成较轻级分(C₁-C₄),这表明发生了二次裂解(图16C)。HY不会表现出这种现象并且导致相似的产物分布,这可能是由于其酸位点快速结焦造成的。通过15秒后C₄-C₆烃的减少进一步证实了这一点(图16B)。

[0235] 实施例4:传统热解vs.微波热解

[0236] MW和CH热解表明LDPE转化率的显著差异(96% vs. 仅46%;图17A-B)。此外,无整体件的CH热解导致转化率甚至更低(13%),且产物主要含有轻质C₄-C₆烷烃(图17A和图18)。采用整体件时,分布转向C₆-C₁₂,其中烯烃为约30%(图18)。热传递(MW vs. CH)影响浆料热解中的热梯度。由反应器侧壁上的热区造成的CH中的过大热梯度导致焦炭形成(图17C),并且由于这些热点处的快速H转移而形成重质芳烃而导致催化剂失活。这些多环芳烃会造成显

著的孔隙堵塞,增加烃在沸石孔隙中的停留时间,并促进二次裂解成轻质产物(图19C)。这种效应此前已在用于甲醇制烯烃反应的固定床反应器中得到报道(参见S.V.Konov等人, Mechanism of SAPO-34 catalyst deactivation in the course of MTO conversion in a slurry reactor, Catalysis Science & Technology 8(6) (2018) 1564-1577)。此外,CH热解表现出比微波辅助的热解更高的烷烃选择性,进一步表明由于浆料中比固定床中改善的传热,CH强化了导致焦炭的H转移反应(表3)。由于从反应器的壁到中心的高效传热,整体件可分配气体并降低热梯度。

[0237] 虽然两种加热模式都会产生焦炭,但MW在HY和A1-SBA-15催化剂上产生的焦炭都较少(图17C),这反映在LDPE转化率上。结焦HY的热重分析(TGA)和差示扫描量热法(DSC)表明,轻质焦炭(或有机残留物;中心位于约295°C)有两个不同的谱带,而重质焦炭有一个不同的谱带(中心位于约560°C)(图20)。CH热解的最大温度偏移为约10°C(图20)。差热分析(DTA)曲线的最大值次序为MW-H₂<MW-N₂<CH-N₂。A1-SBA-15显示出两个轻质焦炭谱带(中心位于约290°C和约350°C)和一个重质焦炭谱带(中心位于约500°C)(图21)。此外,与A1-SBA-15(约500°C)相比,HY的重质焦炭谱带的中心位于约560°C,这表明HY中的多环芳烃更重。TGA重量损失(图17G)表明,在HY催化剂上,MW热解表现出约49%的重质焦炭减少。另一方面,A1-SBA-15上的MW和CH样品仅显示约30%的重质焦炭;其余的是轻质焦炭(图22)。这一结果进一步解释了A1-SBA-15比HY上MW和CH的转化率差异小的原因,这表明前者不像后者那样受重质焦炭的影响那么多,因为它的孔隙较大,不易发生H转移,并且允许较大的烃更快地扩散。

[0238] 17D示出了HY催化剂上焦炭的拉曼光谱。CH-N₂、MW-N₂和MW-H₂中的焦炭是石墨碳,由以1600cm⁻¹为中心的强G谱带指示。富含焦炭的CH样品(图23)的D₃谱带强度较大(较高的I(D₃)/I(G)比),对应于由多环芳烃引起的无定形碳。不同气流中MW样品的I(D₃)/I(G)比表明H₂中的I(D₃)/I(G)较低,这表明氢气使HY中的焦炭前体加氢并还原多环芳烃焦炭(表3)。DTA分析进一步证实了这一点,其中MW-H₂样品对应于三个样品中最低的温度。图17E-F和图24示出了使用显微镜在同一样品的不同斑点捕获的CH和MW下的结焦A1-SBA-15的拉曼光谱。CH样品具有相似的光谱(图17E-F)是由于被石墨焦炭均匀覆盖。对于斑点1(图17E-F)处的MW样品(图17F、图24),焦炭与HY(图17D)相似,其中强烈的G谱带表明其为石墨焦炭。在斑点2处(图17F、图24),1065、1130、1170、1296、1370、1440cm⁻¹处的特性特征对应于未反应的聚乙烯。这表明PE在SBA-15中缓慢热解,并且TGA/DSC中的新峰对应于残留聚合物而不是焦炭。SBA-15的大孔隙可使聚合物轻松进入酸位点,从而使解聚更柔和。相反,HY上焦炭和轻质烷烃的形成受H转移控制,导致焦炭快速形成,进而堵塞孔隙。

[0239] 实施例5:热梯度和焦炭形成

[0240] 反应器的非等温操作会加速催化剂结焦。CH和MW热解的行为不同主要是由于H转移介导的结焦(图17A-B),这在沸石中比在A1-SBA-15中更为明显。容积式微波加热和混合使热梯度最小化。因此,使用图8中描述的装置评价MW加热过程中的温度分布。温度测量表明,在没有任何填料的情况下,壁和整体件中心之间存在显著差异(约60°C)(图25)。当使用石英颗粒作为填料时,这种差异降低至约20-30°C(图17H、图26),并且随着石英颗粒变细,这种差异变得更小(图17H、图26)。使用LDPE作为填料,温差为约20-30°C(图27),并且在高气体流速(≥100mL/min)下温差几乎可以忽略不计(<5°C)。在具有整体件的CH热解的反应

条件下也观察到了类似的行为,并且在低 N_2 流速(约 $3\text{ml}/\text{min}$)下观察到转化率明显更低(表3),表明存在传输限制。这表明,气体经过熔体的鼓泡可增强传热和传质,并通过降低热梯度来延缓焦炭的形成。COMSOL Multiphysics模拟显示出与实验数据具有良好的定性一致性,并证明通过增加材料的热导率或增加努塞尔特数(通过增加气体流速),来建立热均匀的反应域(图17I)。与微波直接加热SiC整体件不同,CH反应器壁比中心更热,从而使热流向内,形成温度梯度。这种固有的差异对于实现热均匀系统和抑制焦炭形成至关重要。除了有利于选择性加热之外,SiC还是一种分散热量的高热导率材料,并且其多孔结构有利于建立有效的浆料。这些因素有助于维持近等温条件。虽然实验室规模下的测试很有见地并有助于推动该领域的发展,但在通过热解处理现实生活废物流的价值评估时可能会出现一些挑战。其中一个挑战与聚合物废物流的不同特性有关,例如分子量、粘度、热导率等,而聚合物废物流通常含有不同等级的塑料的混合物。性质的变化会影响工艺参数的选择。COMSOL Multiphysics模拟表明,使用不同热导率的聚合物会导致显著的热梯度(图17I)。此外,高努塞尔特数(可通过高流速下操作实现)可以消除这些梯度,即使对于更重质的聚合物也是如此(图17I)。此外,使用具有增强穿透力和传热能力的MW感受器,例如泡沫或良好介电材料的整体件,并通过小规模模块化操作,使得MW反应器的规模扩大成为可能。

[0241] 实施例6:技术经济可行性和温室气体排放

[0242] 用于由烯烃生产润滑剂的技术经济分析,其中可以很容易地将最低销售价格与可获得的市场价格进行比较,估计使用A1-SBA-11的最低销售价格为5.30美元/加仑vs.过去十年API一级润滑剂的最高销售价格为5.88美元/加仑(参见Synlube,Base Oil Prices in USA.可获自:<http://www.synlube.com/BaseOilPrices.html> (20th April) (2022)),对于32,000公吨/年的LDPE,价格为0.44美元/公斤(参见The Recycler's Exchange,Clear LDPE Scrap(loose),USA BRITISH COLUMBIA可获自:<https://www.recycle.net/Plastic/ldpe/xv100400.html> (20th April) (2022))。等级较高的聚 α 烯烃基础油价格高得多,并且可以通过低聚来生产。据估计, CO_2 排放量为 $1.07\text{千克}_{\text{CO}_2}/\text{千克}_{\text{润滑剂}}$,比目前的石油型路线减少了8%(参见F.Brunner,Base oil production,petroleum refinery operation-RoW-base oil,Ecoinvent 3.8Dataset (2021))。由于化石类资源的占比很高,在美国目前的电力结构下,排放量的减少是适度的。来自可再生资源的MW可以将排放量减少 $0.57\text{千克}_{\text{CO}_2}/\text{千克}_{\text{润滑剂}}$,比石油型润滑剂减少51%。下面提供更详细的描述和敏感性分析。

[0243] 流程建模

[0244] 将纯LDPE送入热解反应器(图10)。使用实验收率。质量和能量平衡在Aspen Plus®中进行。在Aspen Plus模拟中获得的能量需求通过电源的能源效率, $\epsilon_{\text{电源}}=95\%$,和磁控管的能源效率, $\epsilon_{\text{磁控管}}=89\%$ 进行离线校正(参见J.M.Serra等,Hydrogen production via microwave-induced water splitting at low temperature,Nat Energy 5(11) (2020) 910-919),参见下列方程。不考虑由于对流造成的热损失。

$$[0245] \quad E_{\text{需求}} = \frac{\Delta H_{\text{反应器}}}{\epsilon_{\text{磁控管}} \epsilon_{\text{电源}}}$$

[0246] 当使用传统加热的反应器时,考虑使用天然气作为燃料且加热效率为90%的热解室(参见HeatMatrix,Increase fired heater efficiency up to95%,可获自:<https://>

heatmatrixgroup.com/thermal-processes/fired-heater/#:~:text=Fired%20Heaters%20are%20used%20in,around%2085%25%20%E2%80%93%2090%25.(2021))。将获自热解的液体和固体送至过滤器以去除未反应的LDPE。然后将液体与气体混合并冷却以分离液体烯烃。

[0247] 氮气的存在会降低分离效率,在1atm的气流中可获得至多C8的高级级分。将该气流被送往脱丁烷塔,图10中的D-1,以回收高于C4的级分。脱丁烷塔的液体产物与S-1的液流混合,并送往图12中的低聚方法。脱丁烷塔馏出物主要由C3和C4级分组成,并被送往用于轻质烯烃的低聚反应器,见图11。在反应器R-2中,以HZSM-5为催化剂,在70bar和473K下进行轻质烯烃的低聚,转化率为98%(参见C.S.Hsia-Chean等,Production of lubricant range hydrocarbons from light olefins,US4568786(709143)(1986))。所需的高压是使用两个压缩机以及中间冷却步骤来实现的。由于压缩机的压力比和操作温度的限制,需要两个步骤。中间冷却步骤导致产生液体级分,由于其会损坏压缩机,因此无法送至压缩机。因此,使用泵来经旁路绕过液体级分。最终的气液混合物在70bar下被加热至473K,然后引入反应器R-2。由于低聚,出口处的压力降低至17巴。在这些条件下,获自低聚的C8烯烃级分的一部分处于气相中,因此需要将其冷却,以尽量减少闪蒸分离器中生成的 α -烯烃的损失,并避免C4和C3链烷烃在液相中获得。液相需要降低压力然后送入在15bar下运行的 α -烯烃低聚反应器。获自闪蒸分离器的气相被送至带有集成燃烧室的气轮机,在那里使其燃烧以产生功率。该燃气轮机在16:1的压力比下运行,并且需要按计量量计过量300%的空气以避免会损坏叶片的极端温度。

[0248] 获自C2-C4烯烃的低聚的这种液体级分与脱丁烷塔和闪蒸分离器S-1的液流混合。采用HZSM-5进行 α -烯烃低聚达到92%的转化率,并在423K下发生,因此在混合物之前放置热交换器。然后将由润滑剂、未反应烯烃和链烷烃(假设为惰性)组成的产物减压至1巴,然后引入分馏塔。分馏塔采用Petrofrac模型建模,并且有三个料流离开塔:润滑剂、柴油和汽油级分。产物流之间的回流比和塔盘数是按照分离C11与C12(分离汽油与柴油的级分)以及C19与C20(假设分离柴油与润滑剂的级分)的简便方法设计的。

[0249] 技术经济和生命周期分析

[0250] TEA中的假设

[0251] 润滑剂的最低销售价格(MSP)用于评价该技术的经济可行性。该工厂的回收期预计为10年,且利润还需缴纳21%的企业税。MSP的估算需要计算工艺的成本(CAPEX)和运营成本(OPEX)。使用Aspen Process Economic Analyzer v.11估算除MW浆料反应器和低聚反应器之外的工艺的所有单元的投资成本和安装。通过Aspen Process Economic Analyzer v.11估算的所有成本均基于2018年第一季度,因此,根据Chemical Engineering Magazine的工厂成本指数将其更新为2021年的值。

[0252] MW浆料反应器的资本成本由MW发电机和反应器的总和确定,如下方程式所示:

[0253] 成本MW反应器=成本MW发电机+成本反应器

[0254] 成本 MW 反应器 = $(m_{LDPE} \cdot E_{req} \cdot C_{MW} + m_{LDPE} \cdot t_{res} \cdot \frac{m_{cat}}{m_{LDPE}}) \cdot 2 \cdot IF$

[0255] MW发电机的成本 C_{MW} 是J.M.Serra等人,Hydrogen production via microwave-induced water splitting at low temperature,Nat Energy 5(11)(2020)910-919中报

告的功率需求的函数。作为基准案例,采用集中式电厂的平均报告价值550美元/千瓦;还对报告的成本范围进行了敏感性分析。反应器的成本被假设为催化剂床层,如上述J.M.Serra中。该床由本补充材料的材料部分中限定的沸石和催化剂组成。催化剂的价格是使用美国能源部的CatCost Tool进行估算的。该工具中可用的Step Method用于估算催化剂成本。在所有案例中,基于默认版本,使用10Mt/d的中型工厂,其中1天生产和1天清洁。其余经济投入也采用默认值。对于0.5Pt-HY (30) 催化剂,考虑以下假设:

[0256] • 0.5Pt-HY (30) 催化剂采用适用于具有金属活性位点的沸石的方法。用于生成活性位点的材料 H_2PtCl_6 在数据库中不可用,因此其价格从工业供应商处获得,为100美元/公斤。

[0257] • 每千克沸石所需的 H_2PtCl_6 的量基于催化剂中Pt的质量百分比以及铂和 H_2PtCl_6 的分子量确定,如下方程式所示。

$$[0258] \quad m_{H_2PtCl_6} = \frac{m_{Pt}}{m_{沸石}} \cdot \frac{M_{W H_2PtCl_6}}{M_{W Pt}}$$

[0259] • 用作载体的HY-沸石的质量需要20%的氧化铝和80%的二氧化硅,基于以下Y型沸石专利US5785944的平均值。

[0260] • 基于这些输入,得出价格为33.46美元/公斤。

[0261] 为了估算Al-SBA-15的成本,在使用CatCosttool时考虑了以下假设:

[0262] • $AlCl_3$ 按照上面给出的浓度用于活性位点。

[0263] • 由于该工具的数据库中沒有SBA-15或其前体,因此假设其价格为400美元/公斤。敏感性分析已在60美元/公斤至400美元/公斤的范围内进行。

[0264] • 溶剂乙醇不计入成本,且假设在该方法中完全回收。

[0265] • 该方法包括表5中显示的单元,基于上面给出的描述。

[0266] • 基准案例下获得的价格(SBA-15的保守价格为400美元/公斤)为423.63美元/公斤。

[0267] 表5. 在CatCost中对于0.5Pt-HY (30) 的输入。

单元类型	单元数量
反应器,简单(混合)	1
炉连续直接(300-1290°C)	2
过滤器,旋转真空	1
干燥机旋转	1

[0269] 由于MW浆料反应器以半间歇方式工作,并且假设重新装载和再生催化剂的时间是总时间的一半,因此获得的反应器和MW发生器的成本乘以2。此外,使用保守的安装系数IF,其值为2.5。

[0270] 低聚反应器的资本成本由催化剂成本加上管壳式单元的成本确定。它们被设计为固定床反应器,其中WHSV报告于专利US4,568,786,且LHSV报告于J.F.Knifton等,Olefin Oligomerization Via Zeolite Catalysis, Catal Lett 28(2-4) (1994) 223-230,用于设计该方法。为了确保与参考文献相同的流动条件,设计中用作基准的流量是进入反应器的总流量。反应器中所需的HZSM-5的量按下列方程式所示的计算。

$$[0271] \quad M_{\text{沸石}} = \frac{\dot{F}}{\text{WHSV}} = \frac{\dot{V}}{\text{LHSV}} \cdot \rho_{\text{zeo}}$$

[0272] 在 α -烯烃低聚的情况下(提供LHSV),HZSM-5的质量是根据所需的沸石体积并使用 $2,300\text{kg}/\text{m}^3$ 的沸石密度而得到的。HZSM-5的价格是使用CatCost工具(tool)确定的,其经济投入与以前的催化剂相同。估算所采用的方法是该工具中针对ZSM-5沸石可用的方法。基于专利US4,139,600,所用材料为50%氧化铝块和50%硅酸钠。获得的价格为9.72美元/公斤,其与网上商业供应商的价格10美元/公斤相似(参见Jiangxi Xiantao Technology Corporation,Molecular sieve Zeolite ZSM 5for Petroleum Industry(20th April)(2022))。

[0273] 反应器的体积是根据HZSM-5所需的质量和HZSM-5沸石丸粒的堆积密度 $720\text{kg}/\text{m}^3$ 计算得出的。估算的体积用于将反应器设计为管壳式单元。并联使用多个1英寸和长度20英尺(管壳式热交换器的标准尺寸)的管。管的数量是通过将所需的总体积除以每个管的体积来确定的。最终使用管的总数来估算Aspen Economic Analyzer v.11中作为TEMA热交换器的管壳式单元的成本。Aspen Economic Analyzer报告的该容器的成本已根据Chemical Engineering Magazine的工厂成本指数更新至2021年。

[0274] 用于估算总CAPEX的其余资本支出(控制设备、管道、电气安装、建筑、场院、服务、土地、项目工程成本、建造支出、承包商费用和应急费用)是使用M.Peters等,Plant Design and Economics for Chemical Engineers,第5版,2002年中报告的系数的平均值计算的。

[0275] OPEX估算包括以下内容:

[0276] • 原材料的成本。考虑纯LDPE的价格为0.44美元/公斤。氮气载气的价格采用0.177加元/立方米,或0.14美元/立方米。

[0277] • 公用设施的成本。电价采用 $7.3\text{¢}/\text{kWh}$ 。用于加热的天然气价格假设为4.38美元/百万英热单位。制冷水价格取自Aspen Plus, $2.1 \cdot 10^{-7}\text{\$/kJ}$ 。

[0278] • 操作员的人工成本。操作员的数量为21名,其中每人每天工作8小时,是根据工厂轮班情况按照给出的建议确定的。每名操作员所需的工资为70,200美元/年。

[0279] • 监督成本按操作员总人工成本的15%计算。

[0280] • 每年的维护成本使用总CAPEX的4%的值来确定。

[0281] • 运营费用是实验室中产物控制费用与保险费用、地方财产税、租金等的总和。这些费用中的每一项均按人力费用的15%的平均值估算。

[0282] • 工厂间接成本确定为运营人力、监督和维护总费用的60%。

[0283] • 管理成本按总人力成本的25%计算。

[0284] • 假设所获得的联产物(汽油和柴油)可提供估计成本的折扣。所采用的销售价格(不含税和分销)为汽油3.31美元/加仑,柴油3.64美元/加仑。

[0285] 使用表6的不同案例的润滑剂的价格被报道在表7中,并与过去十年API I级润滑剂的价格进行了比较。

[0286] 表6.TEA和LCA研究中评价的案例。

案例研究	技术描述
Conv	采用传统加热方式进行 LDPE 热解。
整体件-Pt	采用传统加热方式进行 LDPE 热解, 并使用具有 0.5Pt-HY(30)的整体件来改善热传递。
整体件-Al	采用传统加热方式进行 LDPE 热解, 并使用具有 Al-SBA-15 的整体件来提高对烯烃的选择性和热传递。
MW-Pt	0.5Pt-HY(30)上的 LDPE MW 热解。
MW-Al	Al-SBA-15 上的 LDPE MW 热解。

[0288] 表7. 在所研究的每种案例中的最低销售价格和待建设的设施的CAPEX。

案例研究	MSP 润滑剂(美元/加仑)	MSP 润滑剂 ^a (美元/公斤)	CAPEX(百万美元)
Conv	352.48	109.42	30.9
整体件-Pt	26.60	8.26	35.6
整体件-Al	6.14	1.91	37.9
MW-Pt	8.86	2.75	65.5
MW-Al	5.30	1.64	66.2
石油型润滑剂	5.88-1.94		

[0290] 每种技术的成本分布给出在图28中, 并且各单元所需CAPEX的细目提供在图29中。

[0291] TEA中的敏感性分析

[0292] 通过对不同项目的敏感性分析来增强成本评价, 目的是评价替代性方案。评价中考虑了以下组成和范围:

[0293] • LDPE价格对表6中研究的所有案例的MSP的影响。潜在供应商报告的价格范围很广(希腊为0.24美元/公斤, 俄亥俄州为0.35美元/公斤, 以及佛罗里达州为0.77美元/公斤), 且最高价格为0.85美元/公斤。不同LDPE价格所获得的结果绘制在图30中。

[0294] • 由于案例MW-Al被确定为所获得的最盈利替代方案, 因此进行了以下敏感性分析:

[0295] • 不同规模。最小规模固定为现有工厂的十分之一, 即3.2千吨/年, 略小于欧洲目前运营的两个塑料热解工厂(规模为5千吨/年)。最大规模固定为现有工厂的两倍, 即6400万吨/年, 占美国LDPE总量的2%, 并且是欧洲最大工厂规模的三倍(20000吨/年), 并且是埃克森美孚与Plastic Energy在Notre Dame de Gravenchon石化综合体中合作建设的工厂规模的两倍(33000吨/年)。结果呈现在表8和图31中。

[0296] 表8规模对采用MW-Al技术的润滑剂的CAPEX和MSP的影响。

	规模(千吨/年)	润滑剂 MSP (美元/加仑)	CAPEX (百万美元)
[0297]	64	5.06	113.8
	32(基准案例)	5.29	66.2
	16	5.98	44.3
	6.4	8.15	31.4
	3.2	11.67	27.8

[0298] • 还分析了MW浆料反应器所涉及的成本。这些成本对应于反应器所需的投资成本,这是资本成本和热解LDPE所用电力成本的最大贡献者。MW反应器的成本是根据上述J.M.Serra中提供的范围进行评估的。上限值对应于集中式工厂报告的最大值,且下限值对应于未来预期的最小值。电力成本的评估假设居民用电最高电价为 ϕ 12.6/kWh,且最低电价为现行电价的一半。结果呈现在图32中。

[0299] • SBA-15价格对催化剂价格及润滑剂MSP的影响。SBA-15已在“Zr Catalyst Co., Sba-15catalyst mesoporous silicapore size sba-15zeolite.”中给出的一系列价格范围内进行了研究。可获自:https://www.alibaba.com/product-detail/sba-15-catalyst-mesoporous-silica-pore_1600225434897.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.67d0441fUxrp2(2022),获得表9的结果。

[0300] 表9.MW反应器安装系数的影响。

	安装系数	润滑剂 MSP (美元/加仑)	CAPEX (百万美元)
[0301]	1.1	4.80	49.7
	1.5	4.93	54.4
	2	5.11	60.3
	2.5(基准案例)	5.29	66.2

[0302] • 安装系数的影响。保守方案已被假设为值为2.5的基准案例。然而,基于J.R.Couper等,Chemical Process Equipment Selection and Design, (2010)中报告的范围,可以考虑较低的安装系数,上至1.1。研究结果提供在表10中。

[0303] 表10.SBA-15价格对催化剂、CAPEX和润滑剂MSP的影响。

	SBA-15 价格(美元/公斤)	催化剂价格(美元/公斤)	MSP 润滑剂(美元/加仑)	MW 反应器以及安装成本(百万美元)	CAPEX 总额(百万美元)
[0304]	60	63.58	5.229	8.98	64
	100	105.94	5.237	9.06	64.2
	200	211.84	5.257	9.25	64.9
	300	317.73	5.277	9.45	65.5
	400	423.63	5.297	9.65	66.2

[0305] • 高于MSP的润滑剂价格基于项目投资者期望的内部收益率(IRR)。已经研究了估算MSP的基准案例,没有考虑任何收益。然而,投资者期望获得收益,因此需要高于MSP的价格。已经进行了敏感性分析,以根据期望IRR评价润滑剂的销售价格。评价范围从零到特种化学品报告的最高值(17%)。不同LDPE价格下的结果在图33中给出。

[0306] LCA中的假设

[0307] 对于LCA考虑以下假设:

[0308] • 考虑了连续制造中的材料。建筑、基础设施和催化剂中使用的其它材料应该在方法生命周期结束时回收,因此不予考虑。

[0309] • 采用需要回收的LDPE,并假设由距离工厂100公里远的外部供应商提供。

[0310] • 未转化的LDPE和焦炭被视为废物,并将它们送至第三方公司进行处理。

[0311] • 来自该方法的烟气仅含有CO₂。不考虑其它可能的化合物(例如NO₂)。

[0312] • 假设冷却水的梯度为5°C。这意味着总冷却水中的1%被排放到大气中,而剩余的99%被回收。

[0313] • 电力由基于美国平均技术和损耗的中压电网供应。

[0314] • 假设天然气由第三方供应商在高压下供应。

[0315] • 假设汽油和柴油代替来自汽油源的无铅汽油和柴油。

[0316] 使用Ecoinventv3.8作为数据库,通过Traci方法计算了环境影响。表2中所限的研究案例的结果呈现于表11中。

[0317] 表11.采用系统扩展方法对每个案例研究的LCA结果以及从石油生产润滑剂过程中产生的排放。

指标 ^a	案例研究					石油型
	Conv	整体件-AI	整体件-Pt	MW-Pt	MW-AI	
Acid	6.957	0.040	-0.293	-0.271	0.063	0.490
Ecotox.	27.04	0.445	1.825	0.441	0.329	0.228
Eutroph	0.786	0.014	0.070	0.021	0.010	$1.37 \cdot 10^{-3}$
GW	60.85	1.113	4.124	2.319	1.068	1.170
Ozone Dep.	$2.9 \cdot 10^{-7}$	$-1.9 \cdot 10^{-7}$	$-2.0 \cdot 10^{-6}$	$-1.3 \cdot 10^{-6}$	$-1.7 \cdot 10^{-7}$	$7.92 \cdot 10^{-7}$
Photox.	0.0841	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$-1.0 \cdot 10^{-3}$	$8.3 \cdot 10^{-4}$	$2.88 \cdot 10^{-3}$
Carc.	0.358	0.006	0.030	0.010	$4.9 \cdot 10^{-3}$	$1.64 \cdot 10^{-3}$
Non-Carc.	627.1	12.715	53.653	16.263	9.312	6.209
Resp.效应	0.055	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$-5.3 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.30 \cdot 10^{-3}$

[0318]

[0319] ^a-Acid. 对应于以 (摩尔H⁺Eq./kg_{润滑油}) 计的酸化潜力, Ecotox. 对应于以 (kg 2,4-D Eq./kg_{润滑油}) 计的生态毒性潜力, Eutroph. 对应于以 (kgN/kg_{润滑油}) 计的富营养化潜力, GW对应于以 (kg CO₂ Eq./kg_{润滑油}) 计的全球变暖潜力, Ozone Dep. 对应于以 (kg CFC-11-Eq/kg_{润滑油}) 计的臭氧消耗量, Photox. 对应于以 (kgNO_x-Eq./kg_{润滑油}) 计的光化学氧化潜力, Carc. 对应于以 (kg苯-Eq./kg_{润滑油}) 的致癌潜力, Non-Carc. 对应于以 (kg甲苯-Eq./gk_{润滑油}) 计的非致癌化合物的排放量, Resp.效应对应于以 (kg PM_{2.5}-Eq./kg_{润滑油}) 计的呼吸效应。

[0320] 不同积极贡献因素之间的排放量分布提供在对于每一种案例的图34至图38中。在表11中获得的结果表明有些案例的指标为负值。这些负值是由于使用系统扩展方法替代当前石油型产物的副产物汽油和柴油所获得的信用分。为了更好地理解结果, 所获得的信用分在表12中给出。

[0321] 表12. 从燃料获得的信用分。

指标 ^a	案例研究				
	Conv	整体件-AI	整体件-Pt	MW-Pt	MW-AI
Acid	3.17	0.163	1.246	0.675	0.117
Ecotox.	2.49	0.128	0.971	0.527	0.091
Eutroph	0.011	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$4.32 \cdot 10^{-3}$	$2.437 \cdot 10^{-3}$	$4.31 \cdot 10^{-4}$
GW	7.432	0.385	2.848	1.300	0.2243
Ozone Dep.	$6.5 \cdot 10^{-6}$	$3.4 \cdot 10^{-7}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$1.47 \cdot 10^{-6}$	$2.61 \cdot 10^{-7}$
Photox.	0.0223	$1.16 \cdot 10^{-3}$	$8.89 \cdot 10^{-3}$	$4.82 \cdot 10^{-3}$	$8.45 \cdot 10^{-4}$
Carc.	0.0122	$6.3 \cdot 10^{-4}$	$4.62 \cdot 10^{-3}$	$2.18 \cdot 10^{-3}$	$3.71 \cdot 10^{-4}$
Non-Carc.	44.26	2.272	16.98	8.593	1.471
Resp.效应	0.020	$1.05 \cdot 10^{-3}$	$7.62 \cdot 10^{-3}$	$3.02 \cdot 10^{-3}$	$5.23 \cdot 10^{-4}$

[0322]

[0323] 可以看出, 这些信用分主要与具有较高的链烷烃-烯烃比 (Conv、整体件-Pt和MW-Pt) 的那些案例有关。尽管“Conv”案例显示出最高的信用分, 但这并不是由于避免了排放。

这是因为生产的润滑剂的质量非常低,而每公斤润滑剂的排放量却非常高。同样,还重要的是要注意,拥有更高的信用分并不能确保更低的影响,因为所有的排放量也要除以生产的润滑剂的质量。这在全球变暖潜力方面特别显著,其中润滑剂产量更高的MW-A1比其它技术表现出更好的性能;参见表11。

[0324] LCA的敏感性分析

[0325] 由于其经济盈利能力,最盈利且最有趣的技术是MW-A1。除了由于催化剂的选择性和更好的热量分布而具有的经济盈利能力之外,MW浆料反应器还具有整合可再生资源所提供的能量的潜力。假设该方法中所需的能量获自两种可再生资源:光伏能源和风能,来进行敏感性分析。所得结果呈现于表13中。

[0326] 表13. 传统供应和可再生能量供应的MW-A1的LCA结果。

指标 ^a	产生的排放			与石油型润滑剂相比排放量减少 (%)		
	基于美国电力结构的功率	光伏能源	风能	基于美国电力结构的功率	光伏能源	风能
Acid	0.063	0.022	6.74·10 ⁻³	-87.1	-95.5	-98.6
Ecotox.	0.329	0.353	0.298	44.6	55.0	30.6
Eutroph	0.010	0.010	9.77·10 ⁻⁷	615.3	615.6	613.6
GW	1.068	0.627	0.570	-8.7	-46.4	-51.2
Ozone Dep.	-1.7·10 ⁻⁷	-1.9·10 ⁻⁷	-1.96·10 ⁻⁷	-121.2	-123.9	-124.7
Photox.	8.3·10 ⁻⁴	6.2·10 ⁻⁴	4.801·10 ⁻⁴	-71.1	-78.4	-83.3
Carc.	4.9·10 ⁻³	0.005	4.42·10 ⁻³	199.6	208.7	169.4
Non-Carc.	9.312	9.100	7.803	50.0	46.6	25.7
Resp.效应	2.5·10 ⁻³	5.4·10 ⁻⁴	4.30·10 ⁻⁴	6.7	-76.7	-81.3

[0328] 大多数指标显示,当任何一种可再生技术取代美国现有的电力结构时,排放量都会减少。这与全球变暖潜力特别相关,表明二氧化碳排放量减少了近50%。

[0329] 将用当前方法获得的排放量与石油型润滑剂的报告结果进行了比较。它们之间的差异通过以下方程式限定的百分比计算,且结果提供在

[0330] 表14中。

[0331]
$$\% \text{ 排放减少} = \frac{\text{系数}_{\text{方法}} - \text{系数}_{\text{石油}}}{\text{系数}_{\text{石油}}} \cdot 100$$

[0332] 表14. 与石油型润滑剂的排放量比较。

指标 ^a	不同案例的与石油型相比的排放量减少 (%)				
	Conv	整体件-AI	整体件-Pt	MW-Pt	MW-AI
Acid	1319.5	-91.9	-159.9	-155.2	-87.1

[0334]	Ecotox.	11773.3	95.4	701.2	93.6	44.6
	Eutroph	57296.5	945.0	5007.2	1462.0	615.3
	GW	5101.5	-4.8	252.5	98.2	-8.7
	Ozone Dep.	-63.6	-123.7	-352.9	-258.3	-121.2
	Photox.	2818.1	-65.4	-56.3	-134.8	-71.1
	Carc.	21682.6	292.3	1711.8	507.2	199.6
	Non-Carc.	10000.5	104.8	764.1	161.9	50.0
	Resp.效应	2308.9	-81.6	-123.1	39.8	6.7

[0335] 对LCA中使用的方法类型的敏感性分析

[0336] 为了进一步比较,还采用了质量分配和经济分配方法来评价环境指标。前者所得结果在表15中给出,而相对石油型润滑剂的减少在表16中提供。经济分配方法的结果报告于表17和表18中。

[0337] 表15.采用质量分配方法获得的环境指标。

指标 ^a	案例研究					石油型
	Conv	整体件-AI	整体件-Pt	MW-Pt	MW-AI	
Acid	0.089	0.085	0.037	0.039	0.093	0.490
Ecotox.	0.264	0.252	0.115	0.094	0.217	0.228
Eutroph	$7.17 \cdot 10^{-3}$	0.007	0.003	0.002	0.005	$1.37 \cdot 10^{-3}$
GW	0.600	0.628	0.267	0.351	0.666	1.170
Ozone Dep.	$5.99 \cdot 10^{-8}$	$6.4 \cdot 10^{-8}$	$2.4 \cdot 10^{-8}$	$2.1 \cdot 10^{-8}$	$4.8 \cdot 10^{-8}$	$7.92 \cdot 10^{-7}$
Photox.	0.00094	$9.2 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$8.5 \cdot 10^{-4}$	$2.88 \cdot 10^{-3}$
Carc.	$3.31 \cdot 10^{-3}$	0.003	0.001	0.001	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$1.64 \cdot 10^{-3}$
Non-Carc.	5.998	6.545	2.865	2.411	5.562	6.209
Resp.效应	$6.2 \cdot 10^{-4}$	$4.9 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$6.1 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$2.30 \cdot 10^{-3}$

[0339] 表16.使用质量分配方法相对石油型润滑剂进行潜力比较。

指标 ^a	不同案例中与油基润滑剂相比的排放量减少(%)				
	Conv	整体件-AI	整体件-Pt	MW-Pt	MW-AI
Acid	-81.73	-82.62	-92.53	-92.04	-81.11
Ecotox.	16.27	10.62	-49.71	-58.76	-4.86

[0341]	Eutroph	424.24	384.16	126.52	68.74	285.14
	GW	-48.68	-46.33	-77.21	-70.01	-43.04
	Ozone Dep.	-92.44	-91.93	-96.91	-97.34	-93.94
	Photox.	-67.10	-68.22	-86.18	-87.32	-70.43
	Carc.	101.70	88.59	-14.67	-28.20	66.19
	Non-Carc.	-3.40	5.41	-53.86	-61.17	-10.42
	Resp.效应	-73.07	-78.61	-91.44	-73.73	-33.28

[0342] 表17. 采用经济分配方法获得的环境指标。

指标 ^a	案例研究					石油型
	Conv	整体件-AI	整体件-Pt	MW-Pt	MW-AI	
Acid	0.137	0.977	0.053	0.053	0.1043	0.490
Ecotox.	0.404	0.289	0.166	0.1283	0.244	0.228
Eutroph	0.0109	$7.607 \cdot 10^{-3}$	$4.511E \cdot 10^{-3}$	$3.156 \cdot 10^{-3}$	$5.94 \cdot 10^{-3}$	$1.37 \cdot 10^{-3}$
GW	0.916	0.7205	0.3878	0.479	0.750	1.170
Ozone Dep.	$9.145 \cdot 10^{-8}$	$7.341 \cdot 10^{-8}$	$3.558E \cdot 10^{-8}$	$2.877 \cdot 10^{-8}$	$5.41 \cdot 10^{-8}$	$7.92 \cdot 10^{-7}$
Photox.	$1.449 \cdot 10^{-3}$	$1.052 \cdot 10^{-3}$	$5.795 \cdot 10^{-4}$	$4.994 \cdot 10^{-4}$	$9.6E-04$	$2.88 \cdot 10^{-3}$
Carc.	$5.058 \cdot 10^{-3}$	$3.553 \cdot 10^{-3}$	$2.038 \cdot 10^{-3}$	$1.610 \cdot 10^{-3}$	$3.07 \cdot 10^{-3}$	$1.64 \cdot 10^{-3}$
Non-Carc.	9.160	7.509	4.166	3.293	6.263	6.209
Resp.效应	$9.475 \cdot 10^{-4}$	$5.656 \cdot 10^{-4}$	$2.869 \cdot 10^{-4}$	$8.268 \cdot 10^{-4}$	$1.73 \cdot 10^{-3}$	$2.30 \cdot 10^{-3}$

[0344] 表18. 使用经济分配方法相对石油型润滑剂进行潜力比较。

指标 ^a	不同案例中与石油型润滑剂相比的排放量减少(%)				
	Conv	整体件-AI	整体件-Pt	MW-Pt	MW-AI
Acid	-72.10	-80.06	-89.13	-89.12	-78.73
Ecotox.	77.57	26.92	-26.86	-43.67	7.13
Eutroph	700.64	455.52	229.43	130.50	333.67
GW	-21.63	-38.42	-66.85	-59.03	-35.86
Ozone Dep.	-88.46	-90.74	-95.51	-96.37	-93.18
Photox.	-49.76	-63.54	-79.90	-82.68	-66.70
Carc.	208.04	116.38	24.10	-1.93	87.14
Non-Carc.	47.52	20.94	-32.90	-46.96	0.87
Resp.效应	-58.88	-75.45	-87.55	-64.12	-24.87

[0347] 在经济分配方法中,对于汽油和柴油已假设为TEA中限定的价格;并且使用了润滑

剂报告范围的平均价格3.91美元/加仑。将这两种方法与系统扩展方法获得的排放量进行了比较。在近一半的指标中,且特别是在全球变暖方面,系统扩展方法显示的排放量高于经济和质量分配方法。因此,为了保守起见,并为了避免在多产物系统中进行共同分配,稿件中报告的CO₂排放量对应于系统扩展方法。

[0348] 前述具体实施方案的描述将充分揭示本发明的一般性质,其它人可以通过应用本领域的技术知识,容易地修改和/或调整这些具体实施方案以用于各种应用,而无需过度实验,也不会背离本公开的一般构思。因此,基于本文提出的教导和指导,此类调整和修改旨在属于所公开的实施方案的等效物的含义和范围之内。应当理解,本文中的措辞或术语是为了描述的目的,而不是为了限制,使得本领域技术人员可以根据教导和指导来解释本说明书中的术语或措辞。

[0349] 本公开的宽度和范围不应受上述任何示例性实施方案的限制,而应仅根据以下权利要求及其等同物来限定。

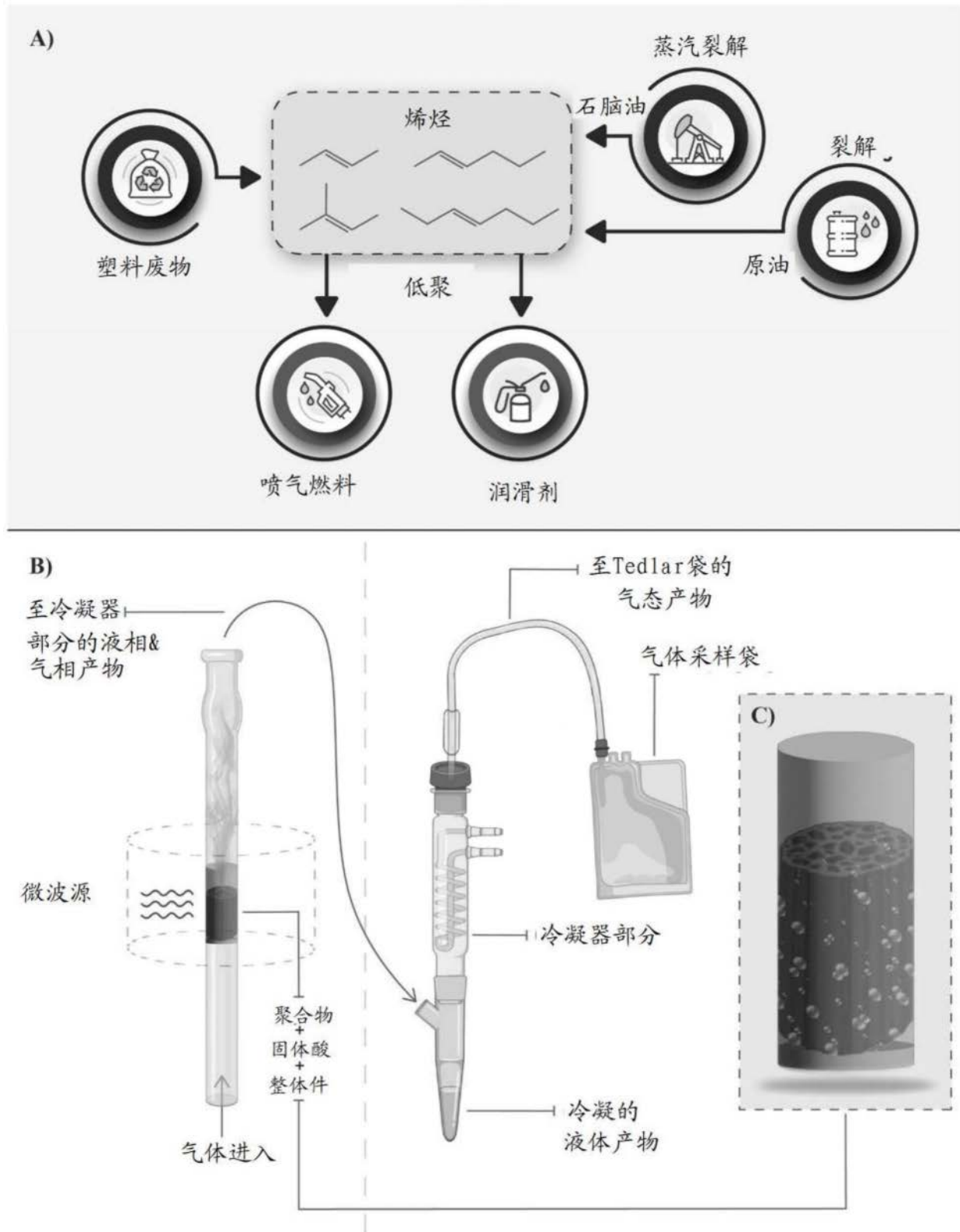


图1

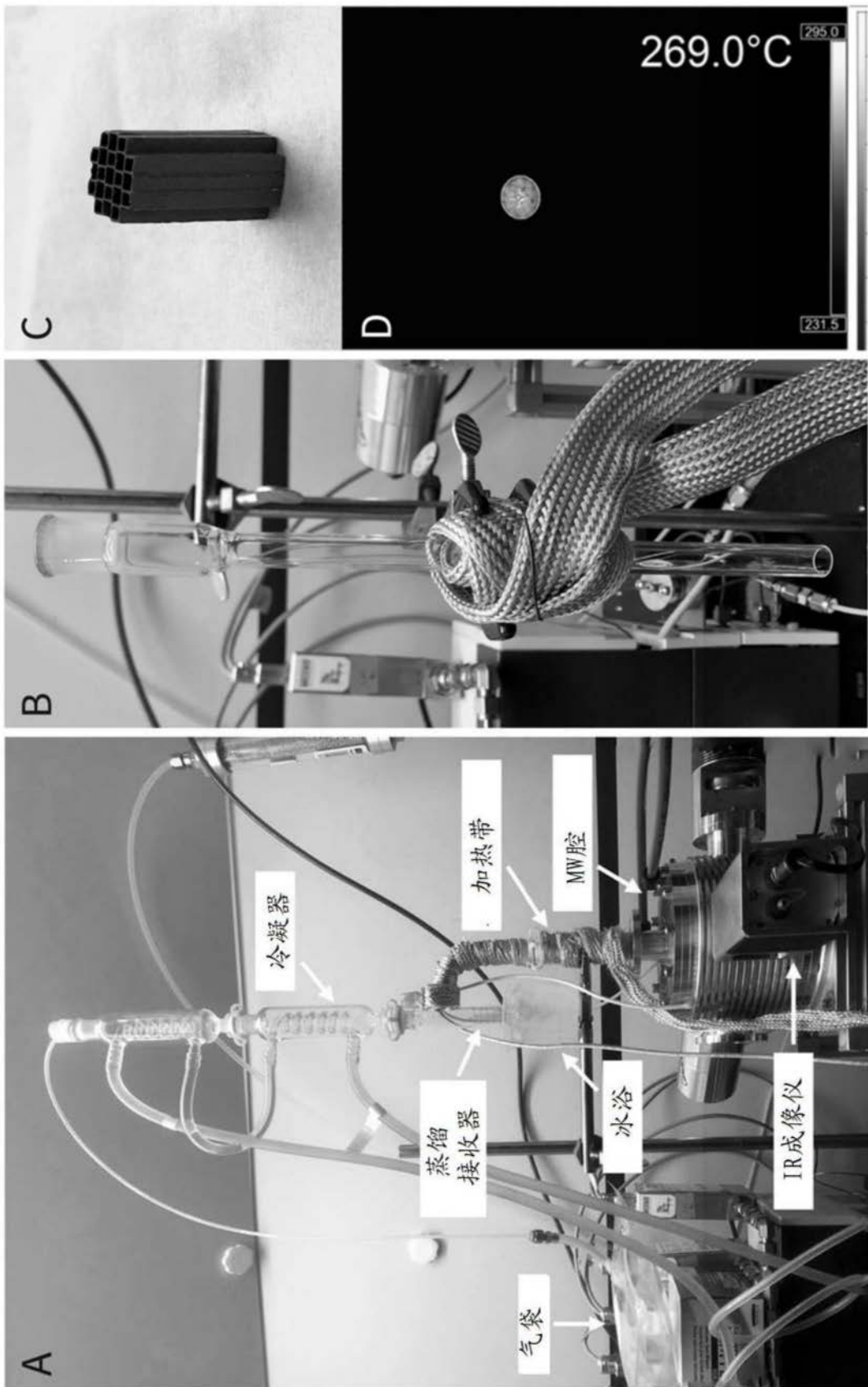


图2

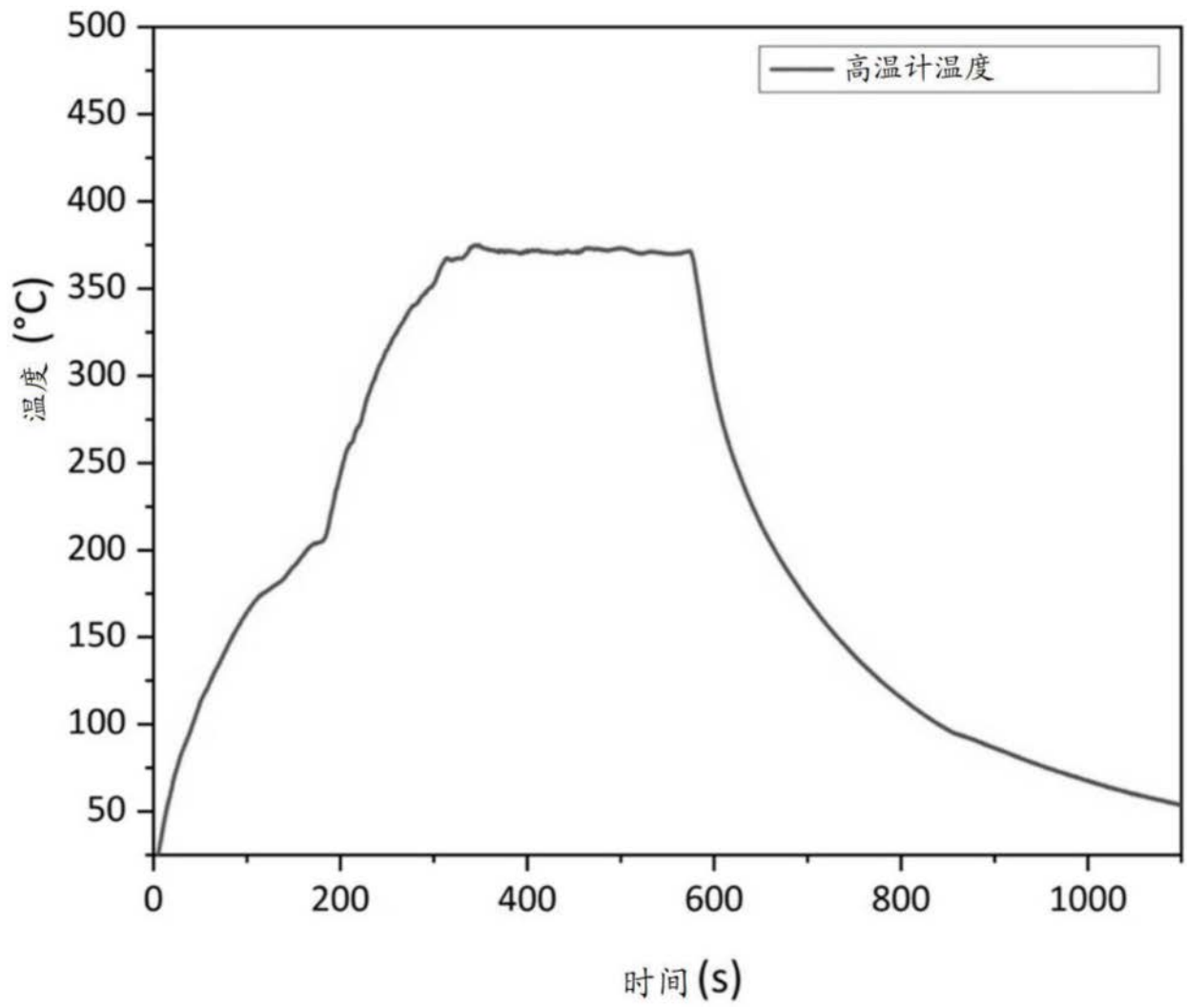


图3

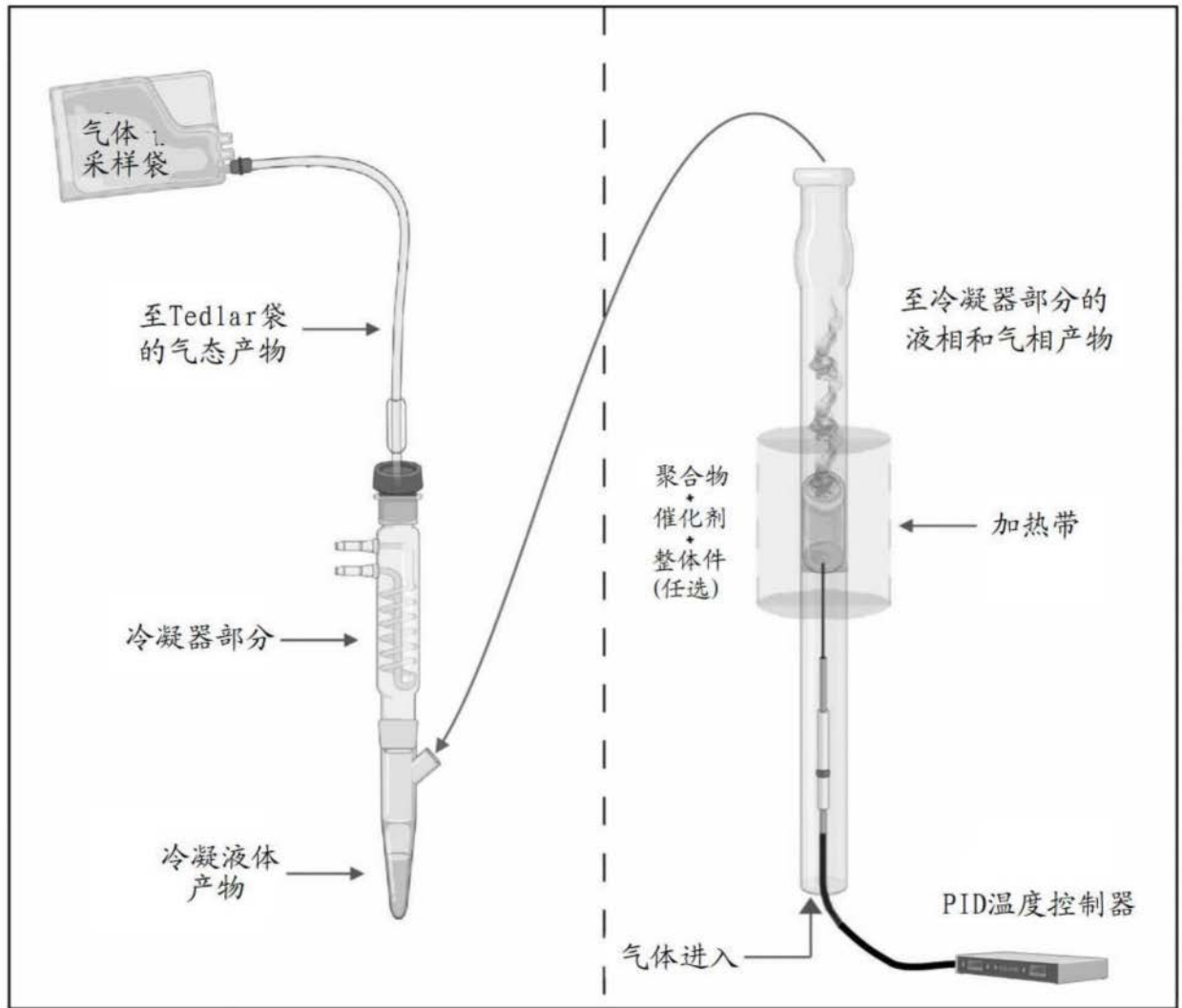


图4

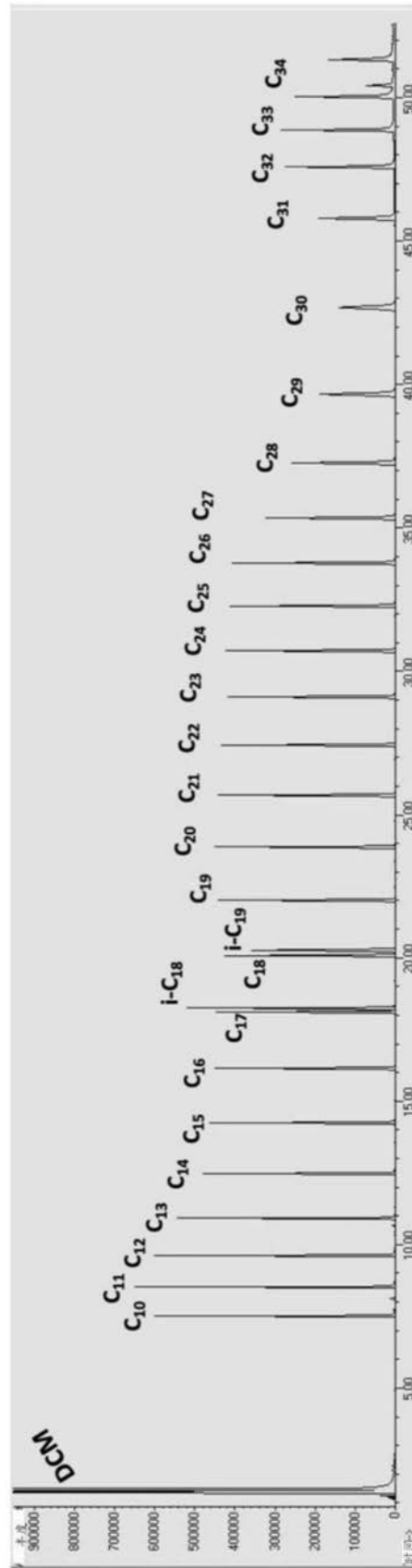


图5

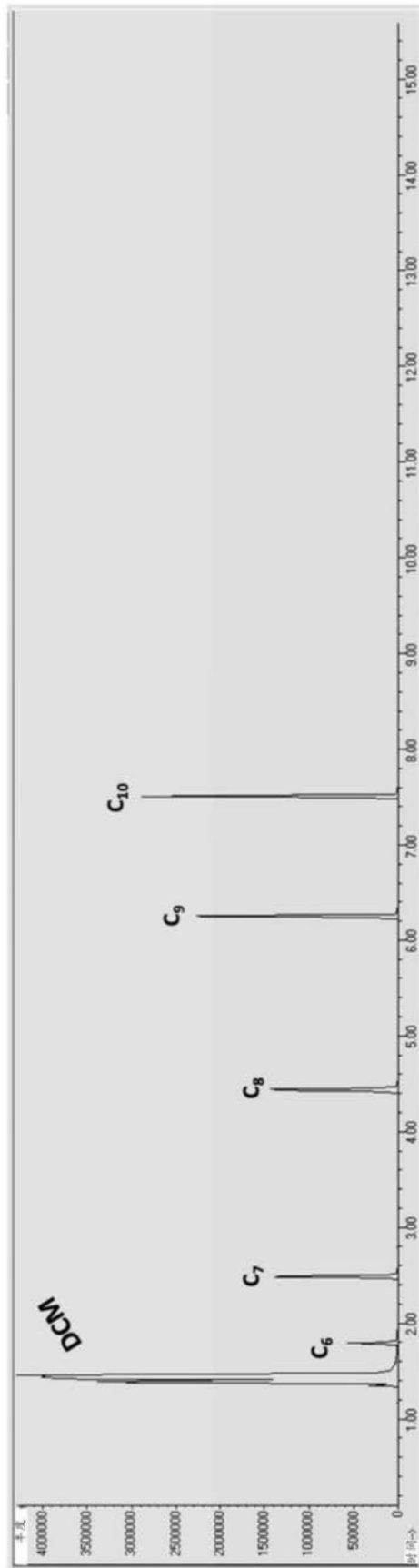


图6

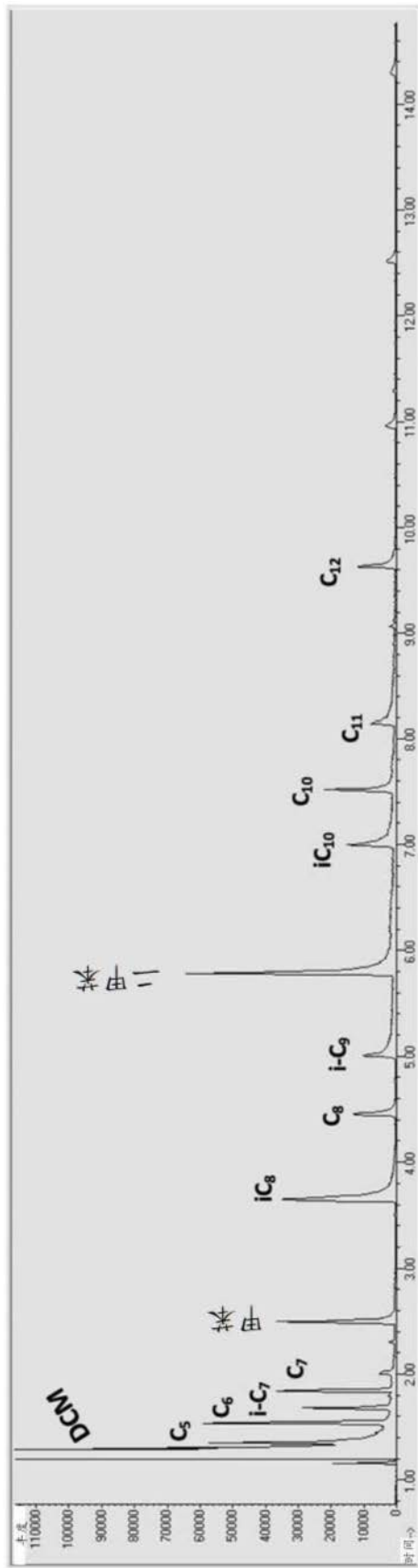


图7

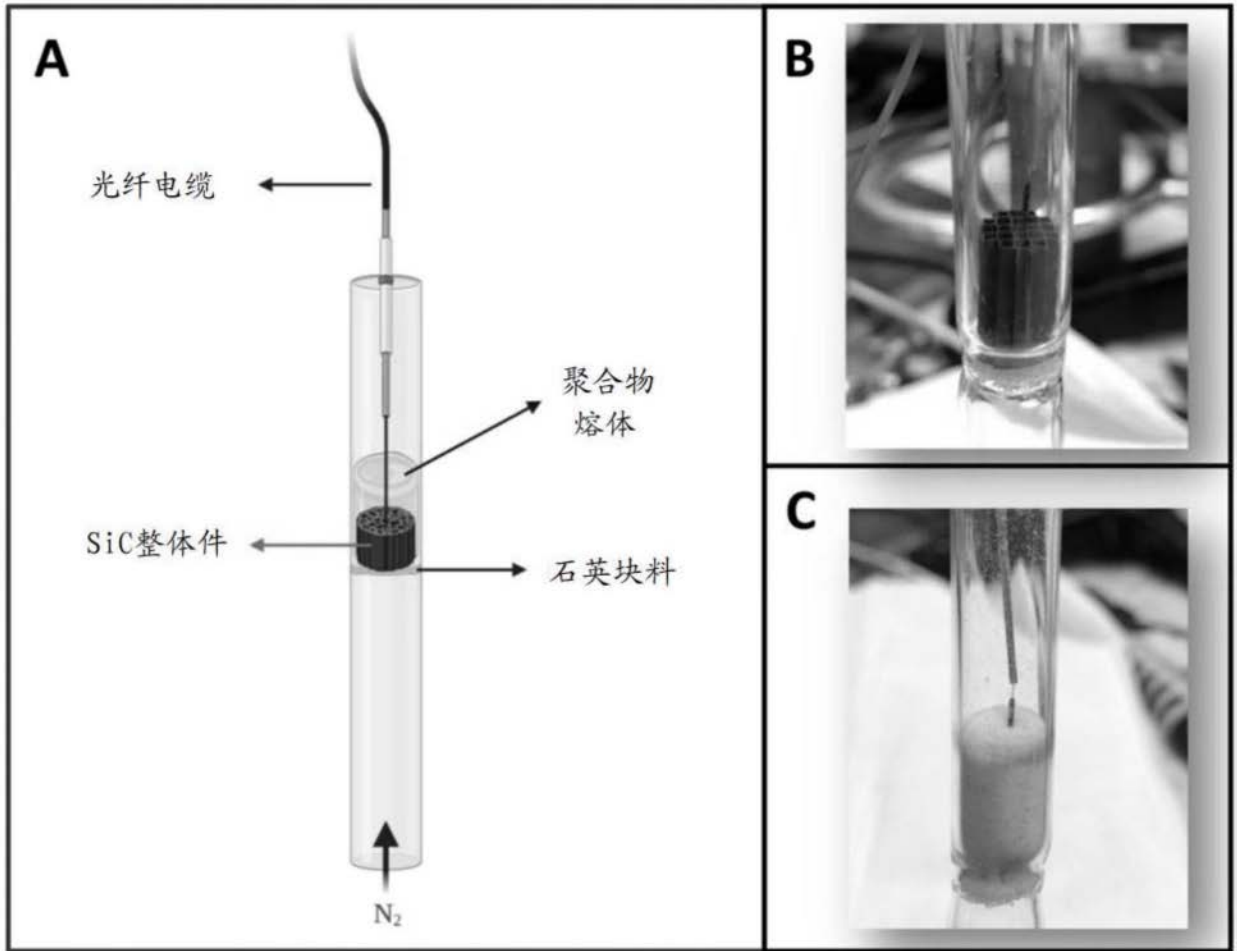


图8

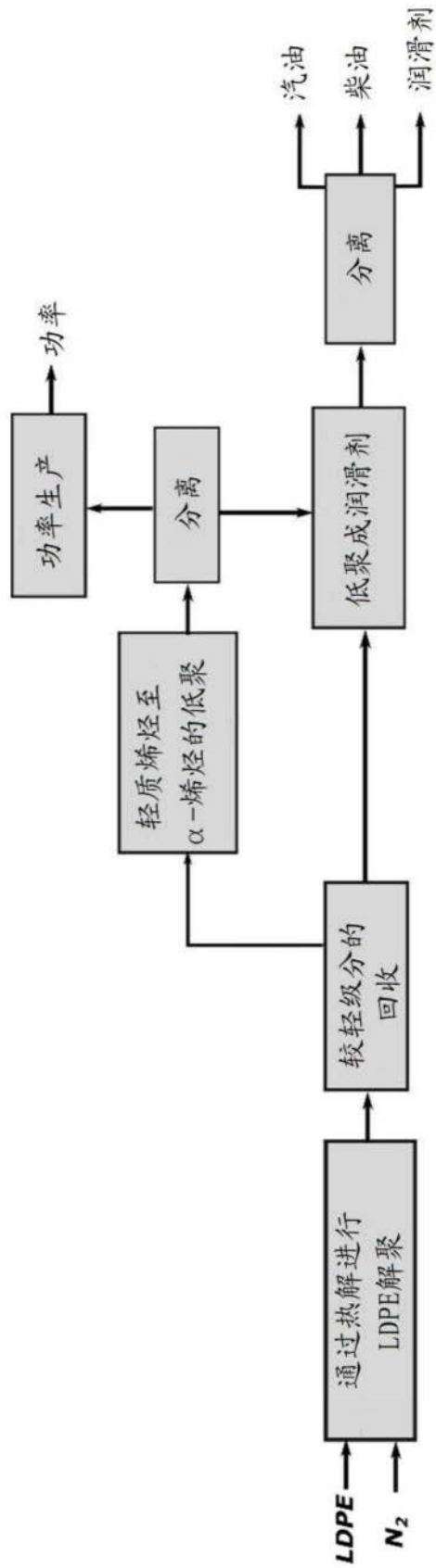


图9

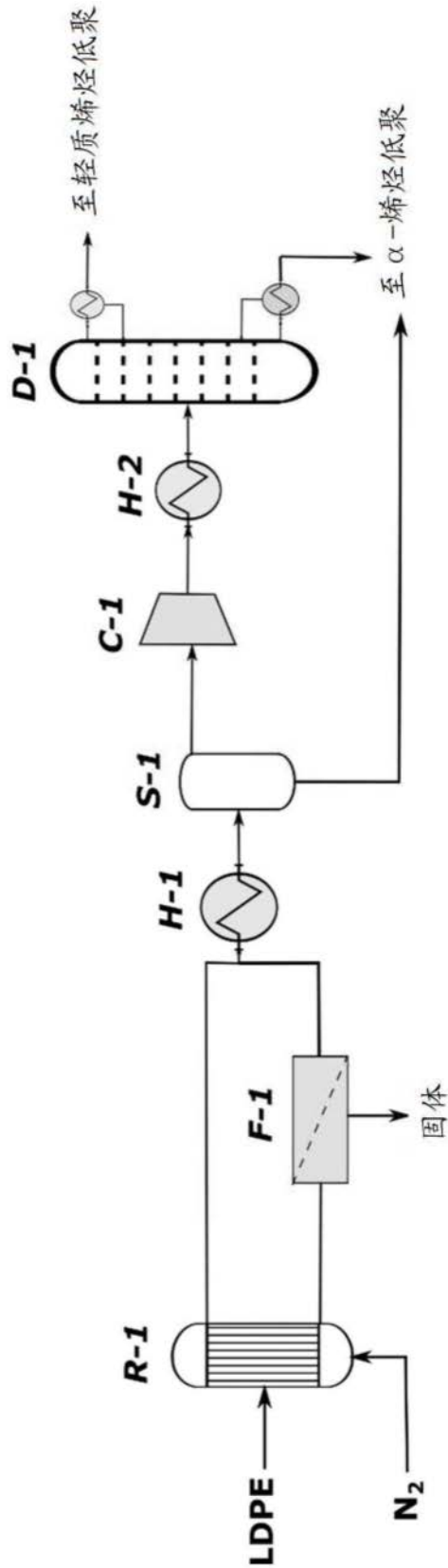


图10

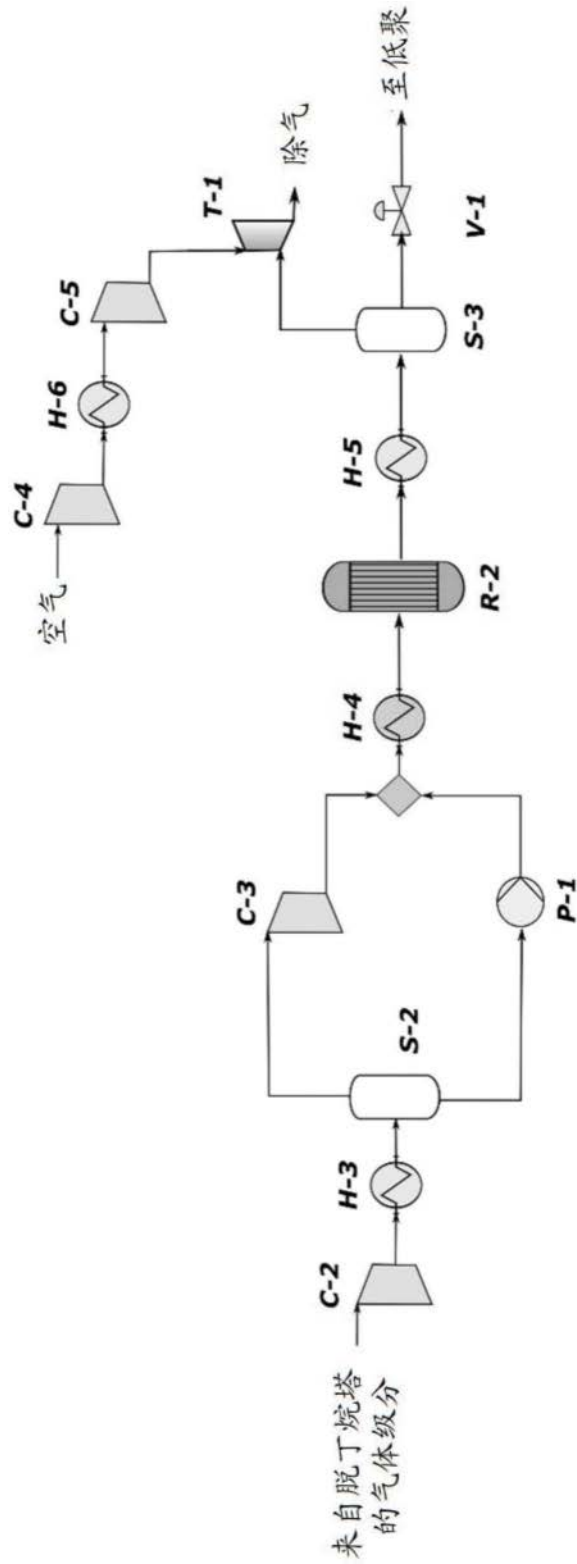


图11

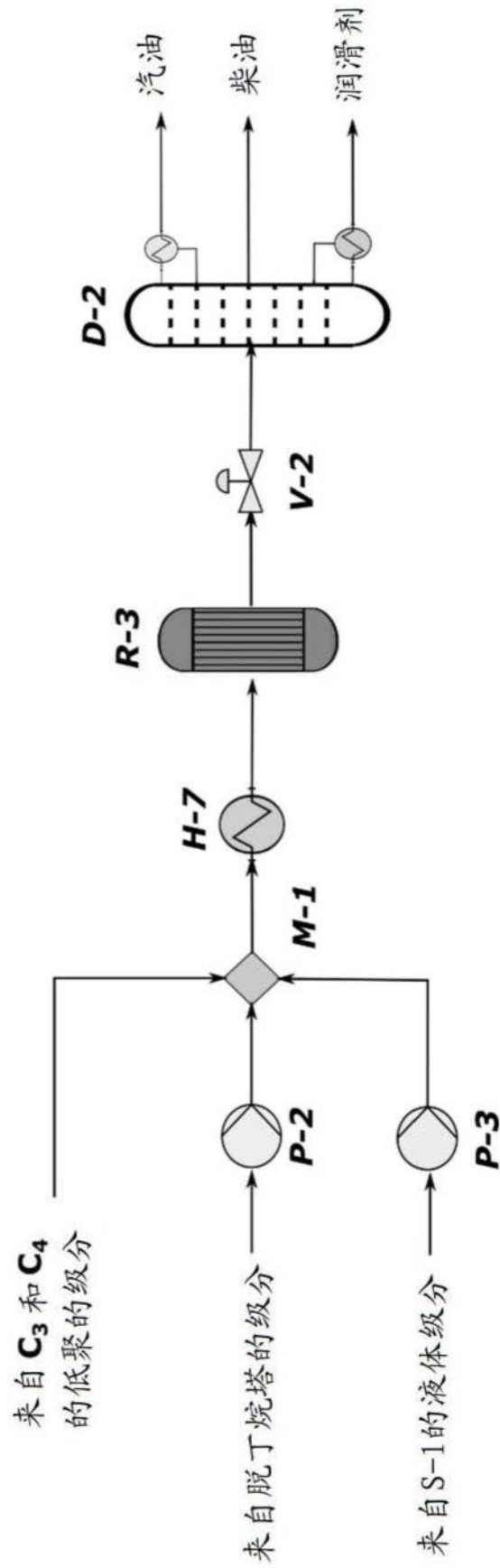


图12

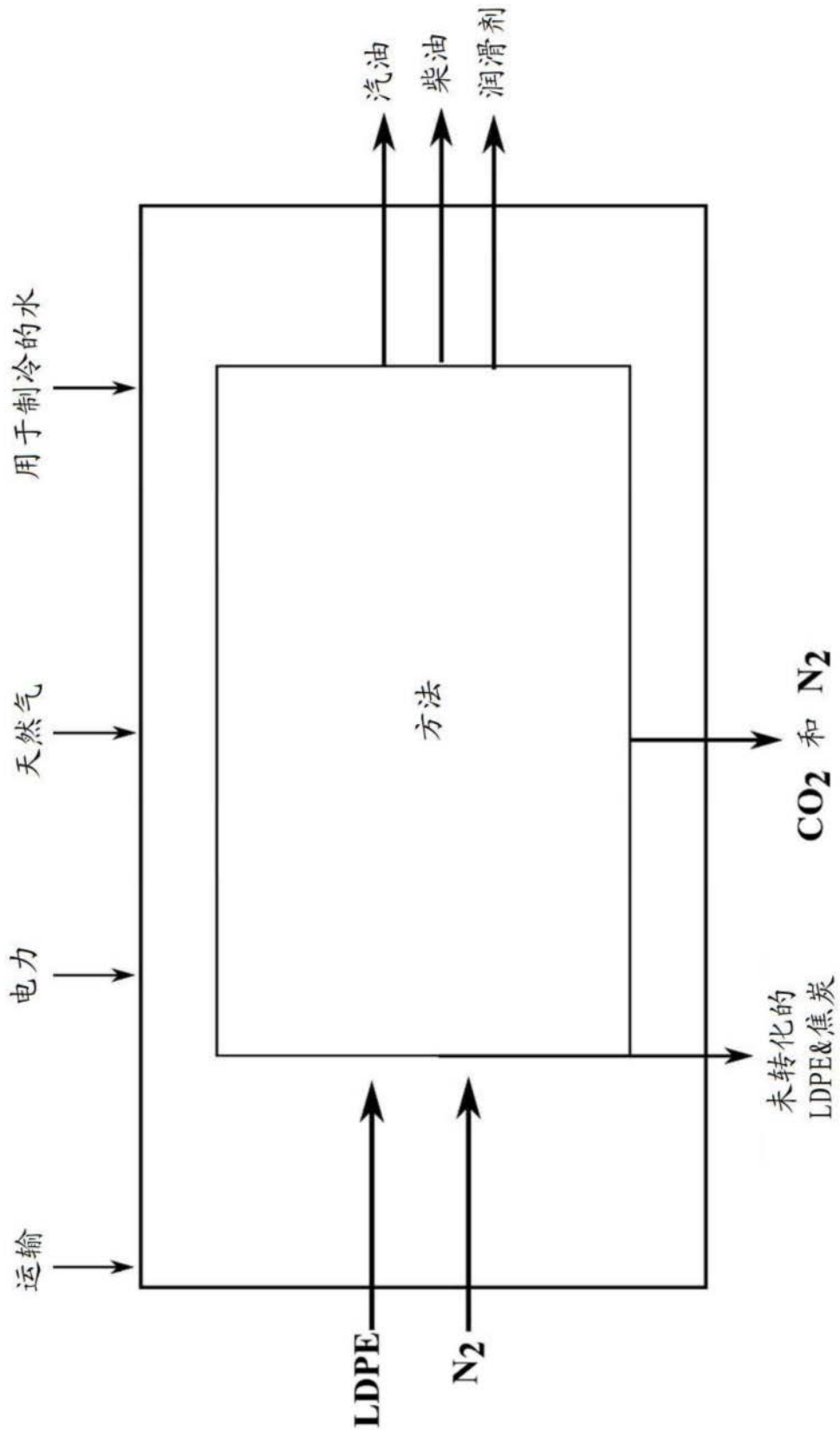


图13

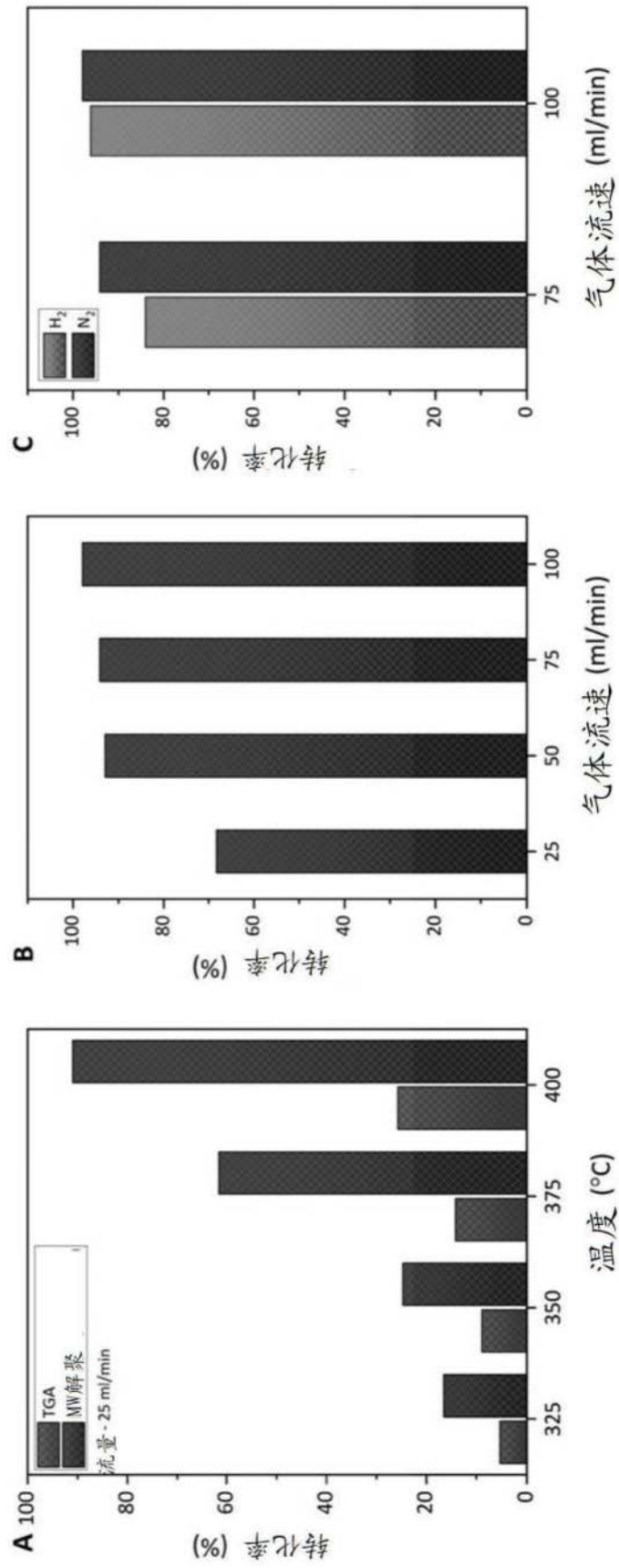


图14

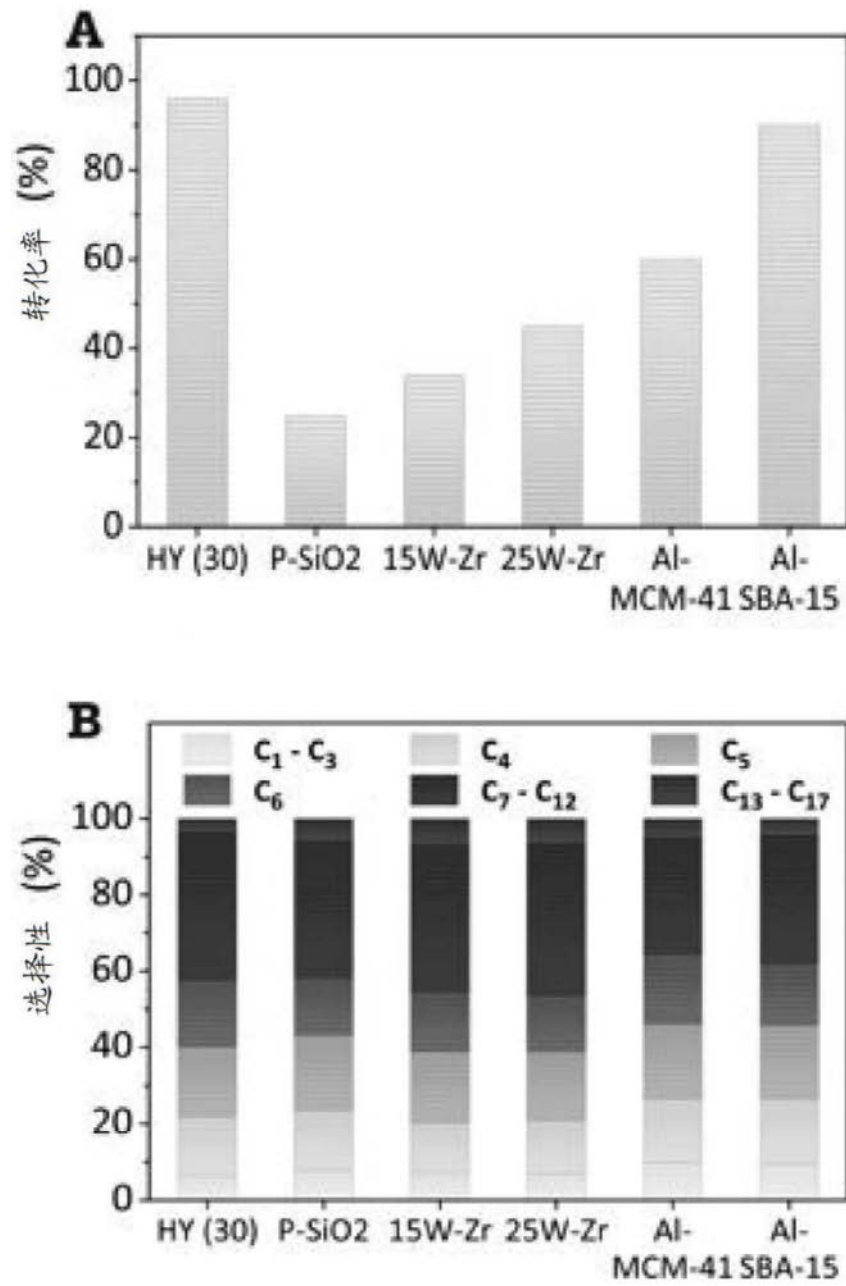


图15A-B

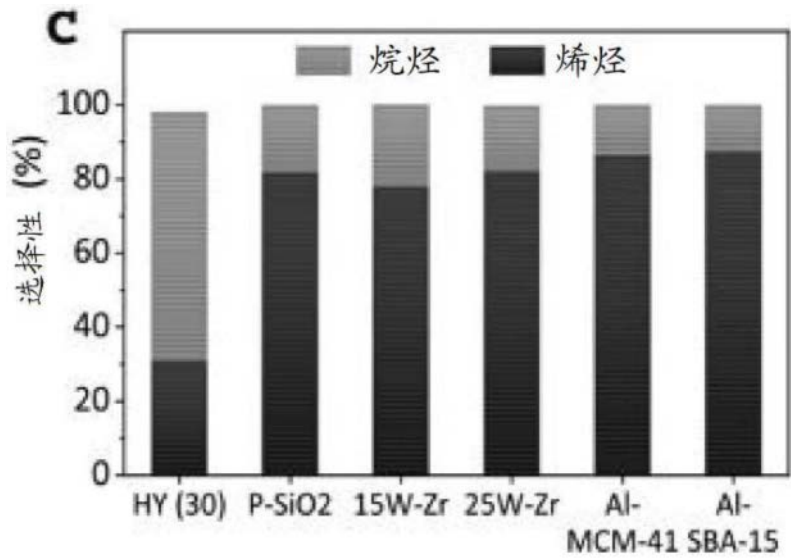


图15C

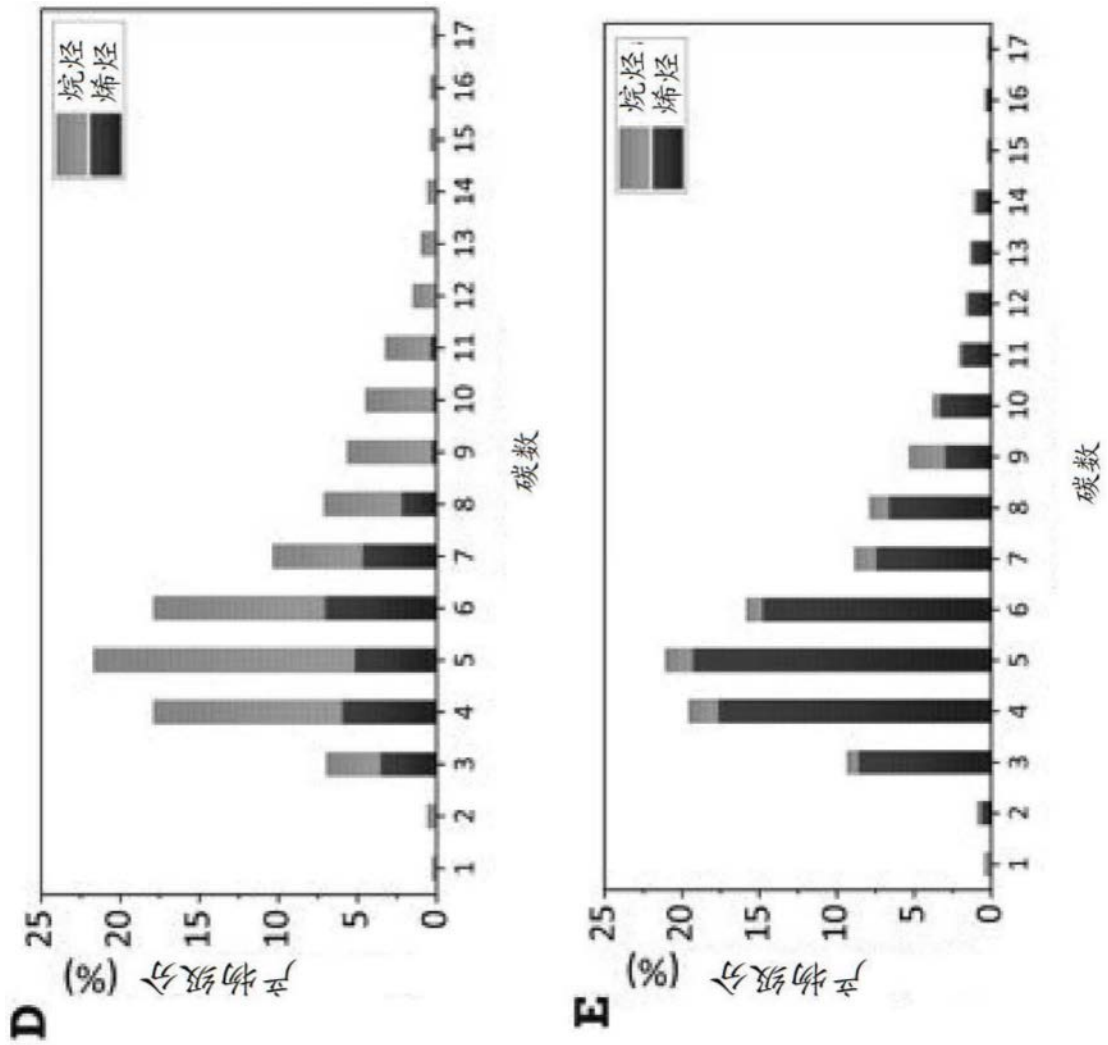


图15D-E

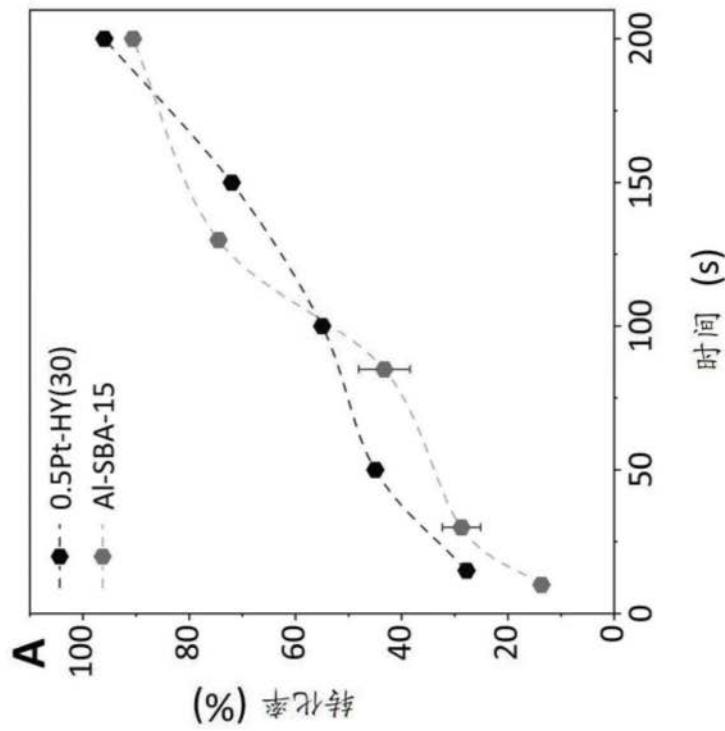
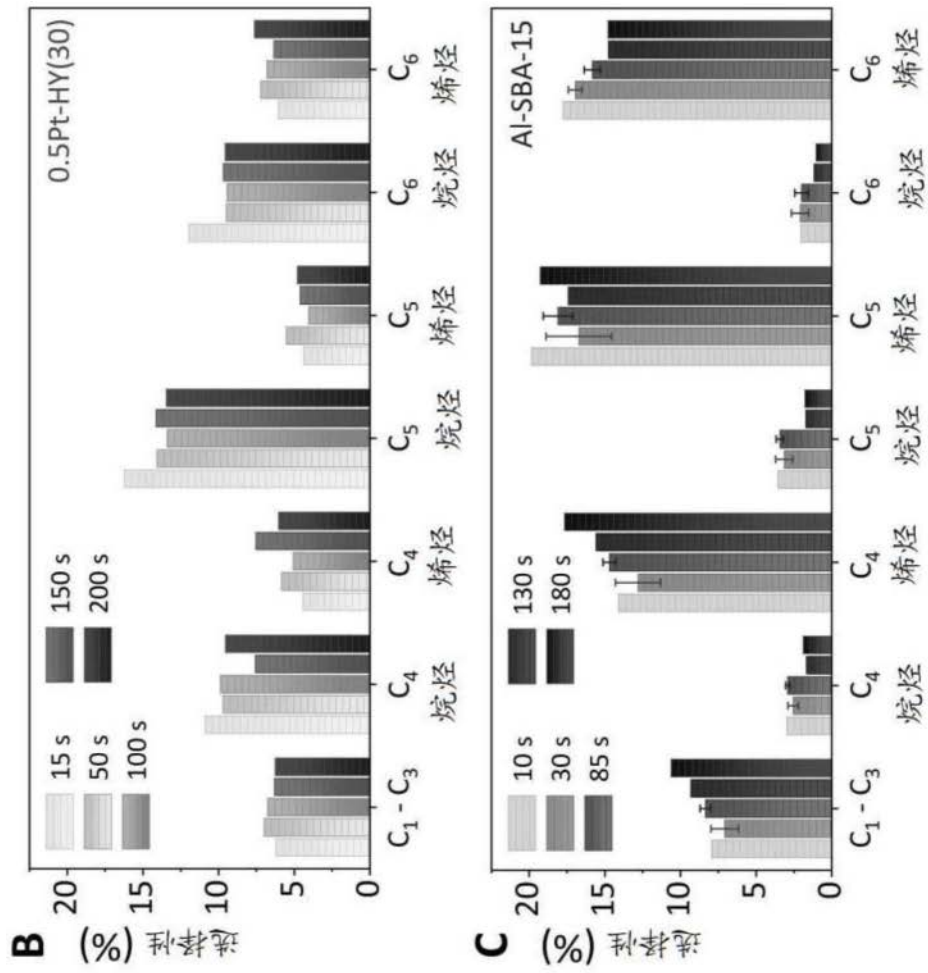


图16

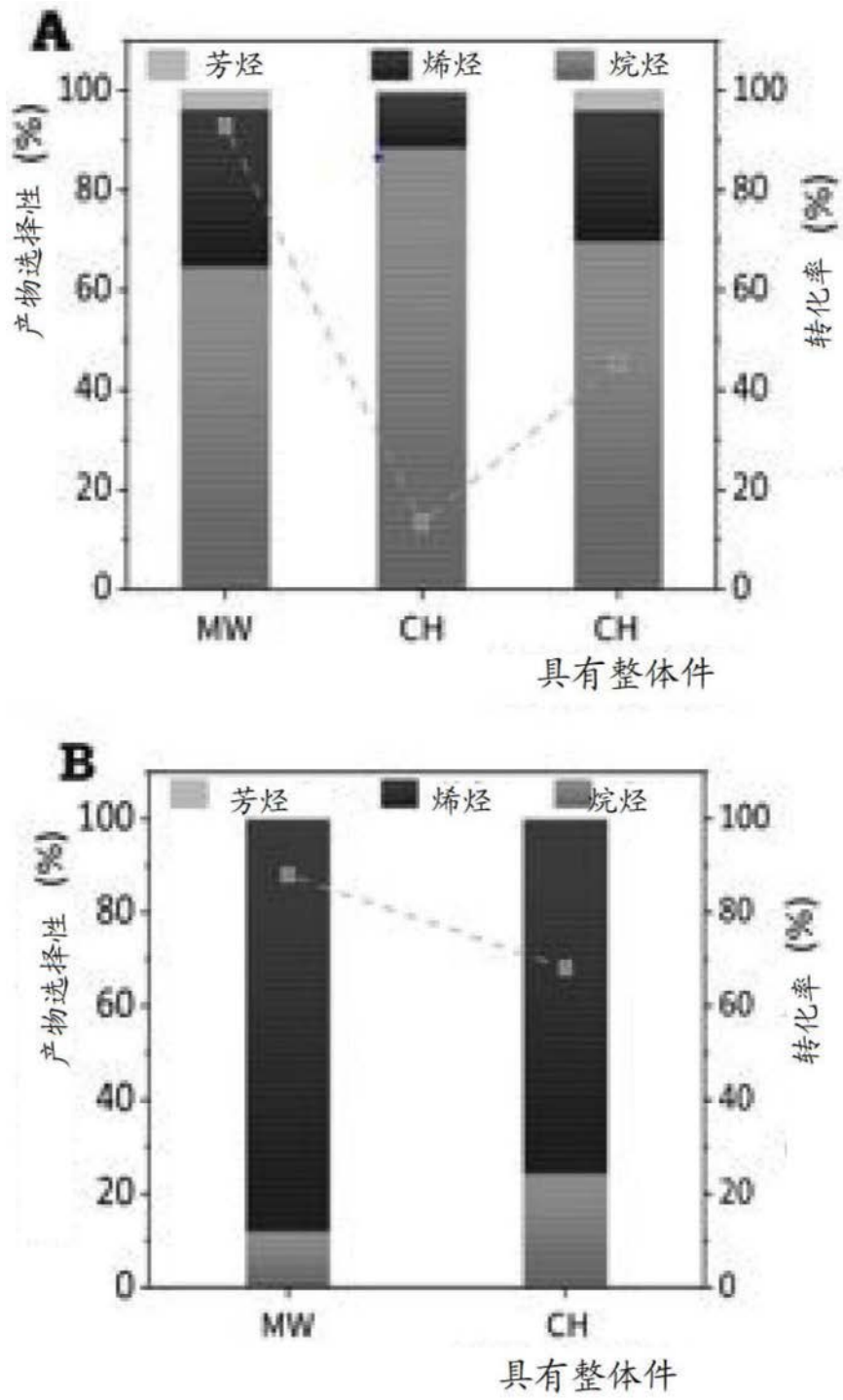


图17A-B

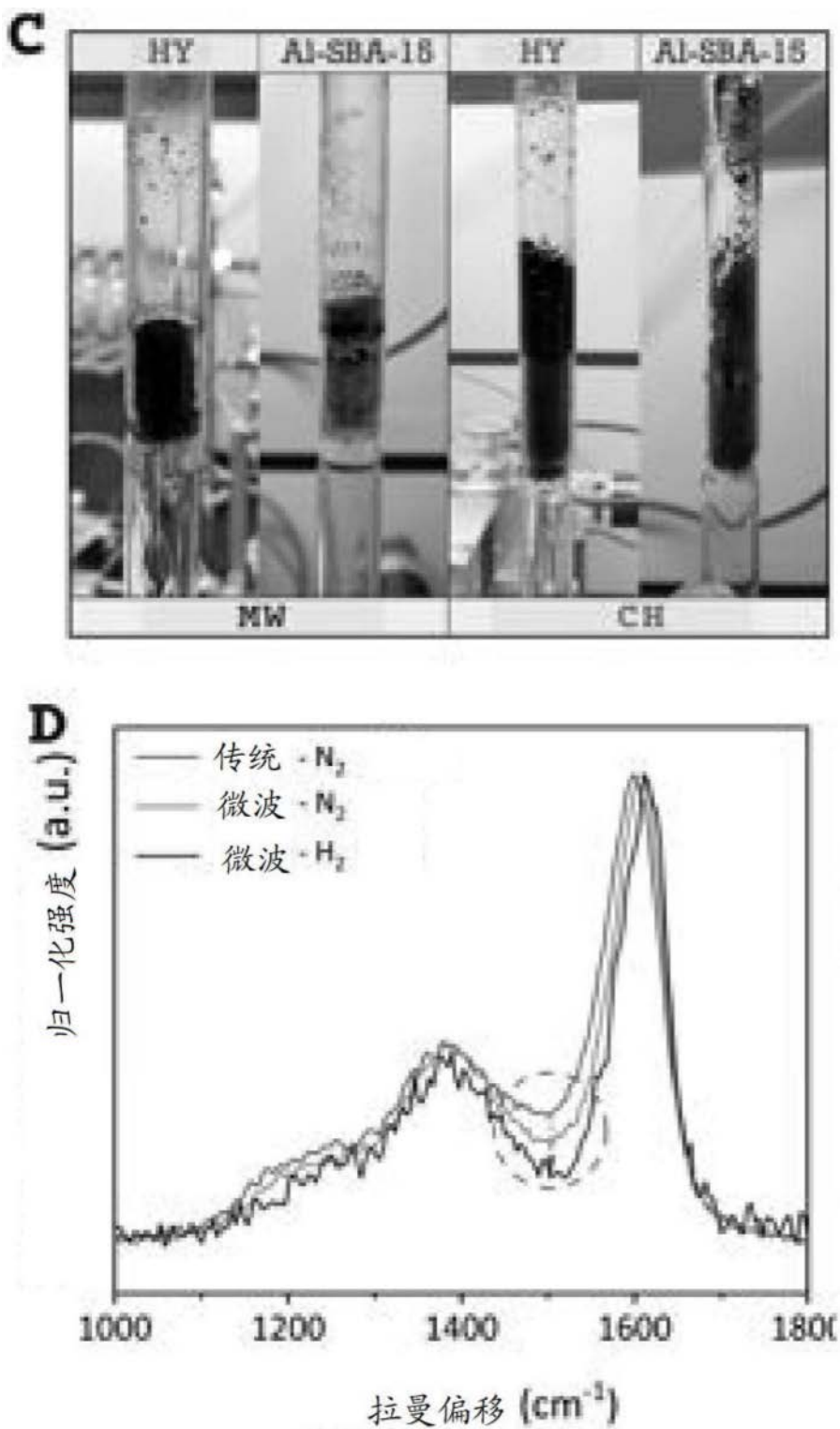


图17C-D

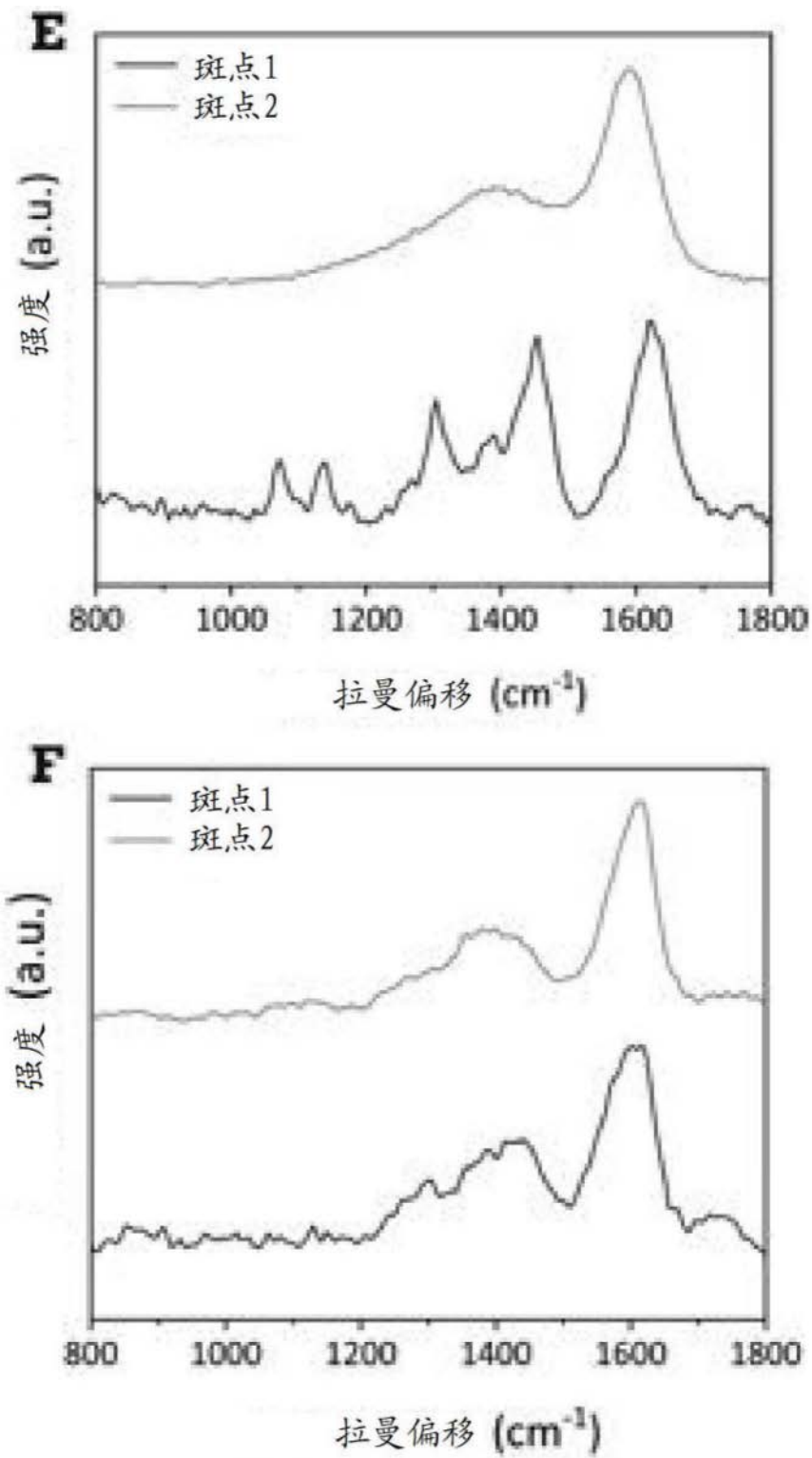


图17E-F

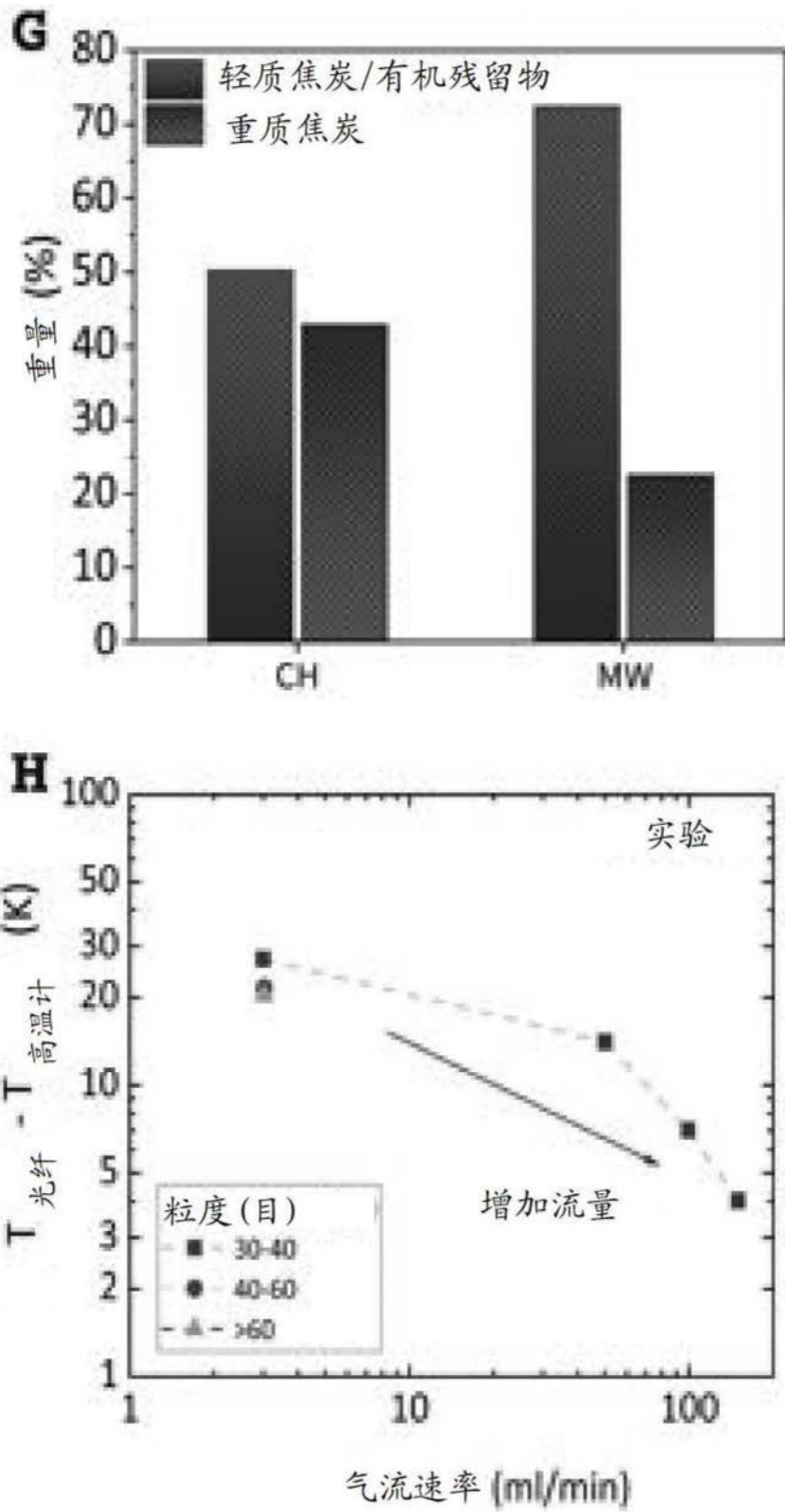


图17G-H

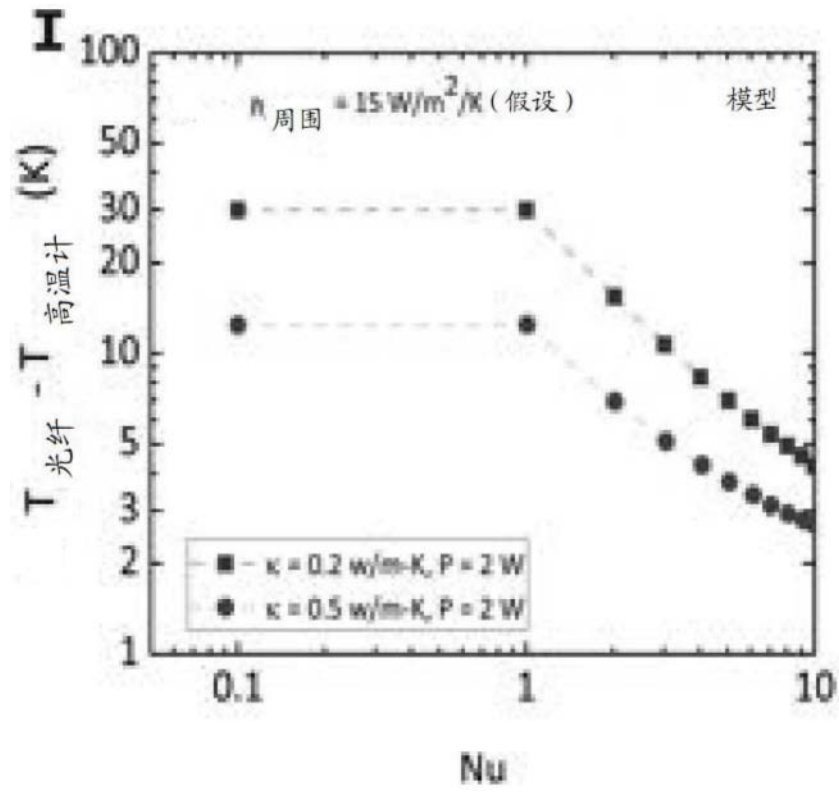


图17I

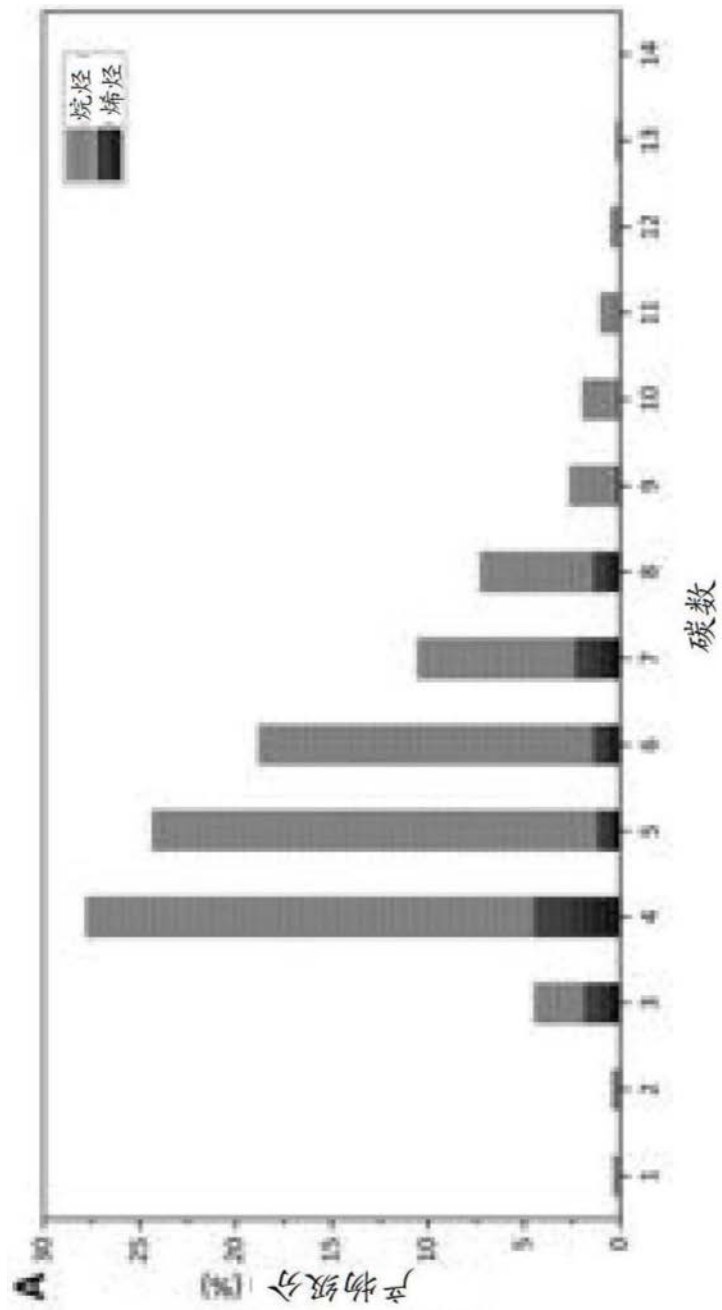


图18A

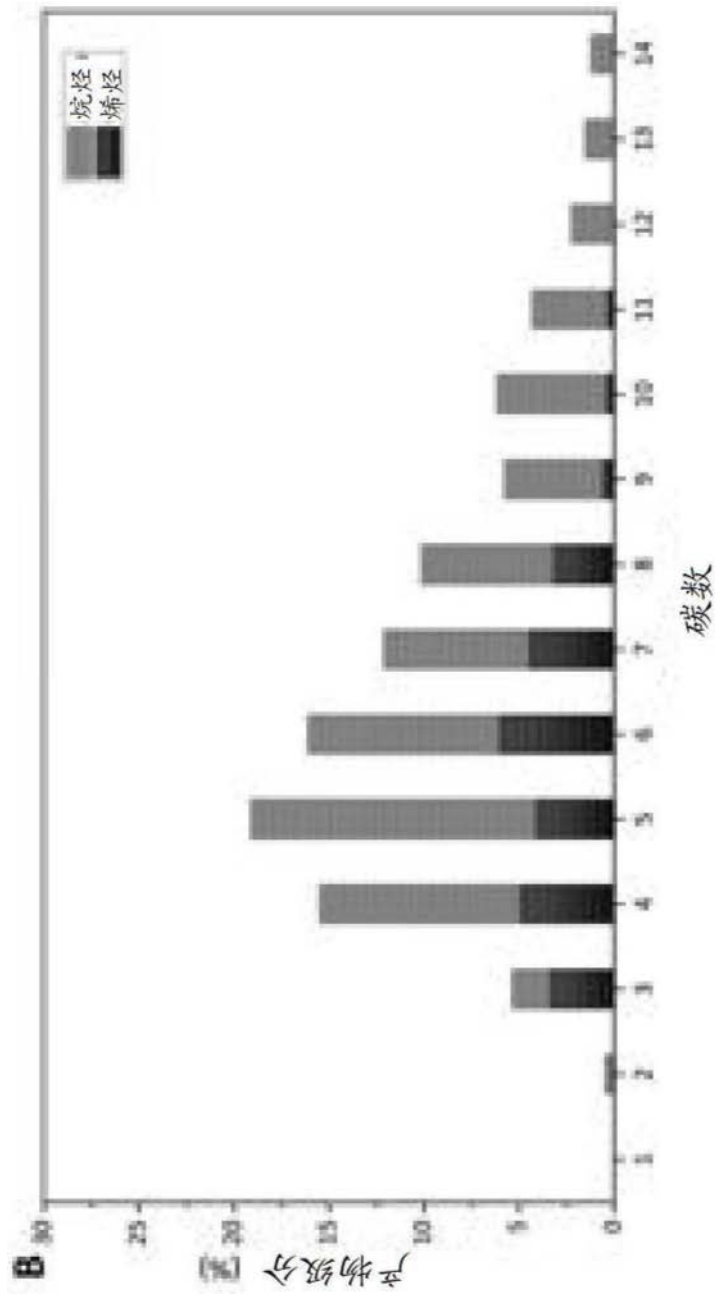


图18B

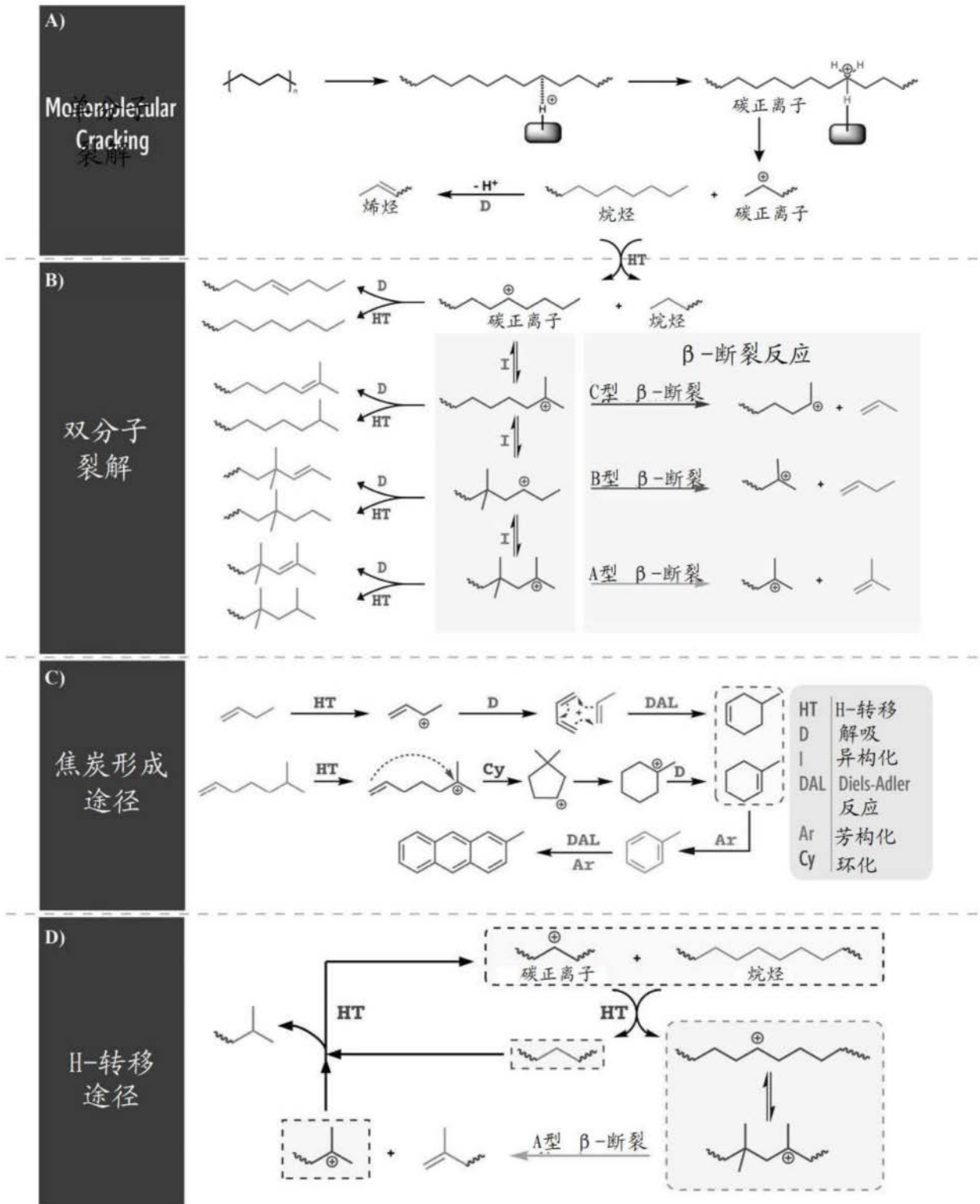


图19

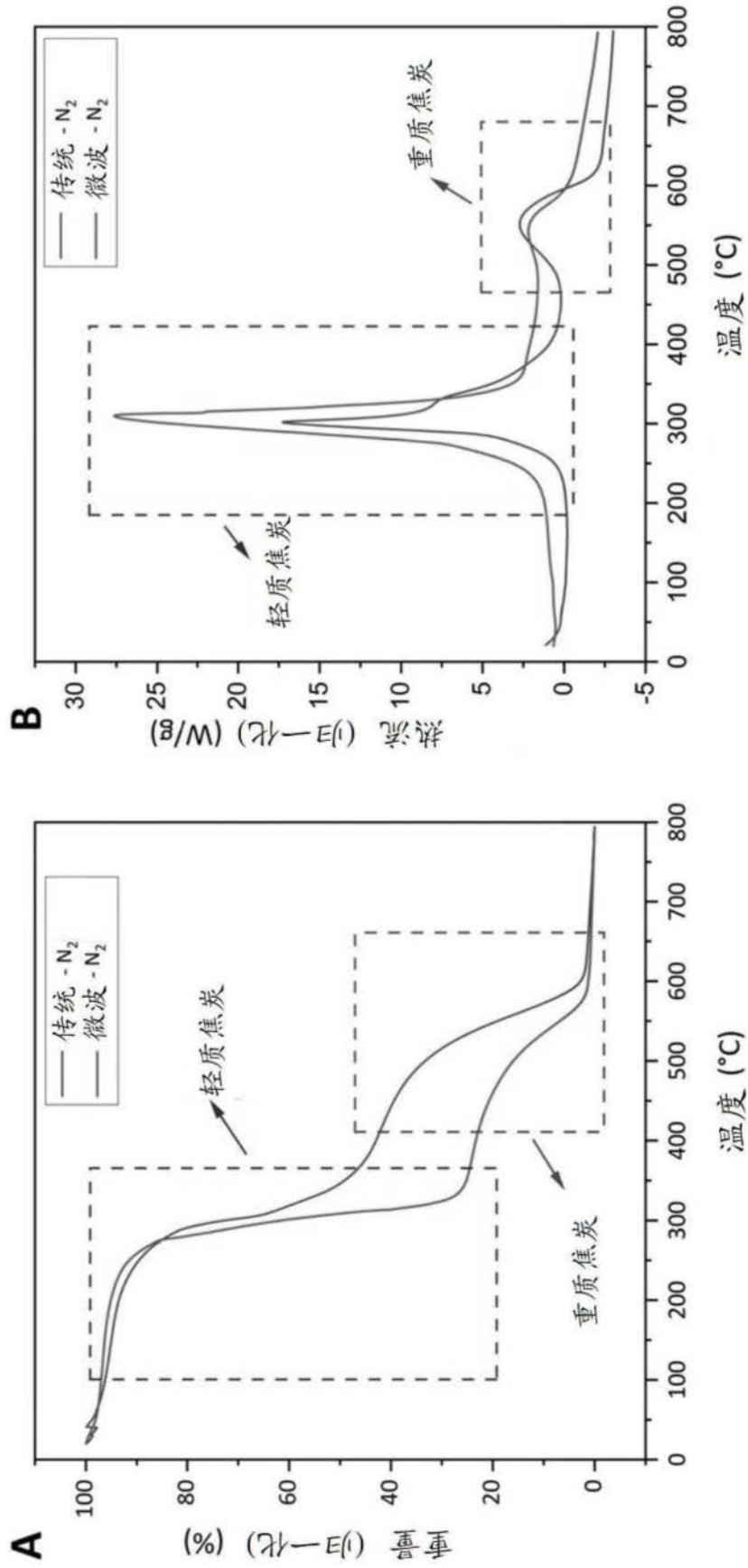


图20

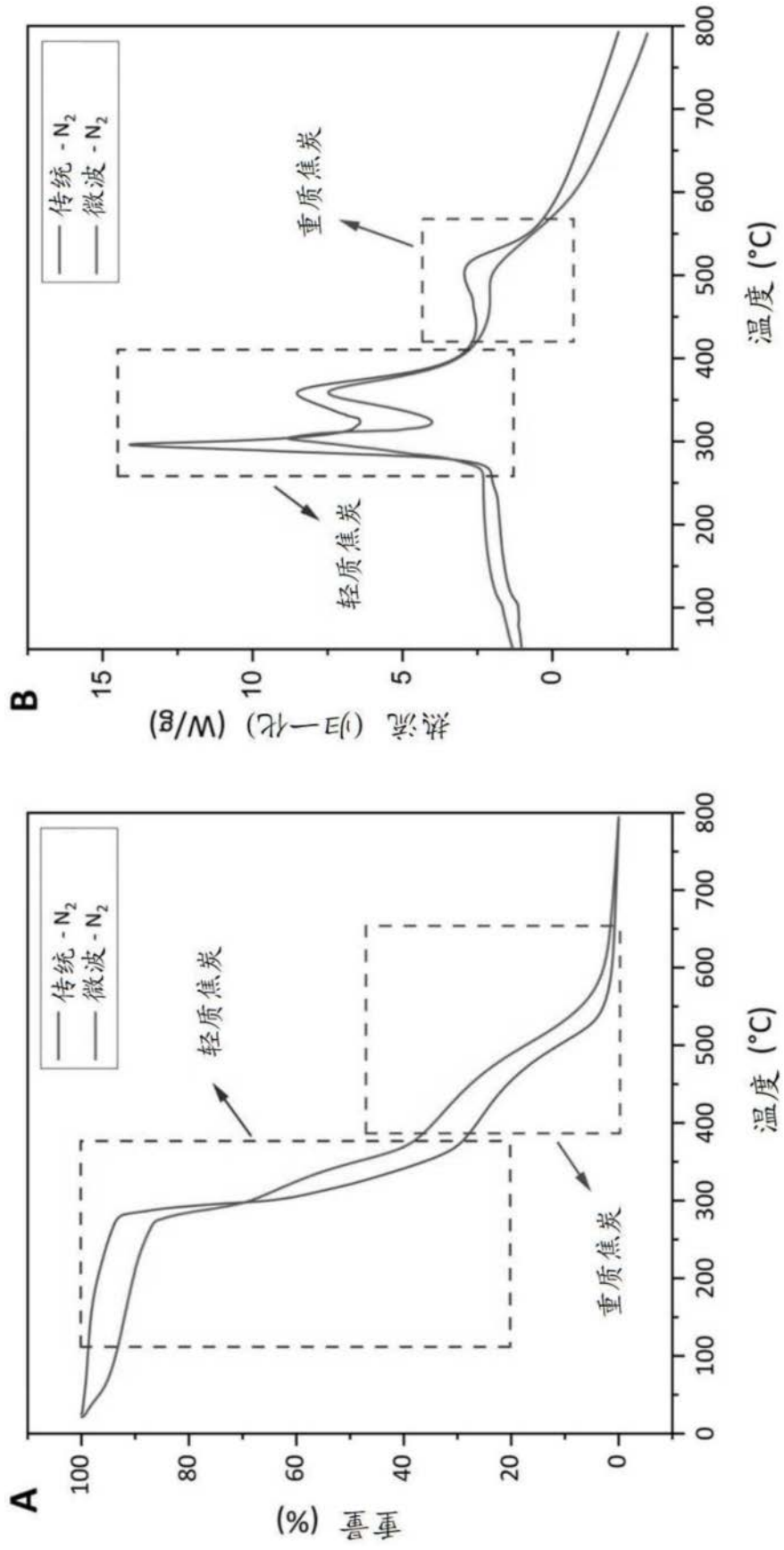


图21

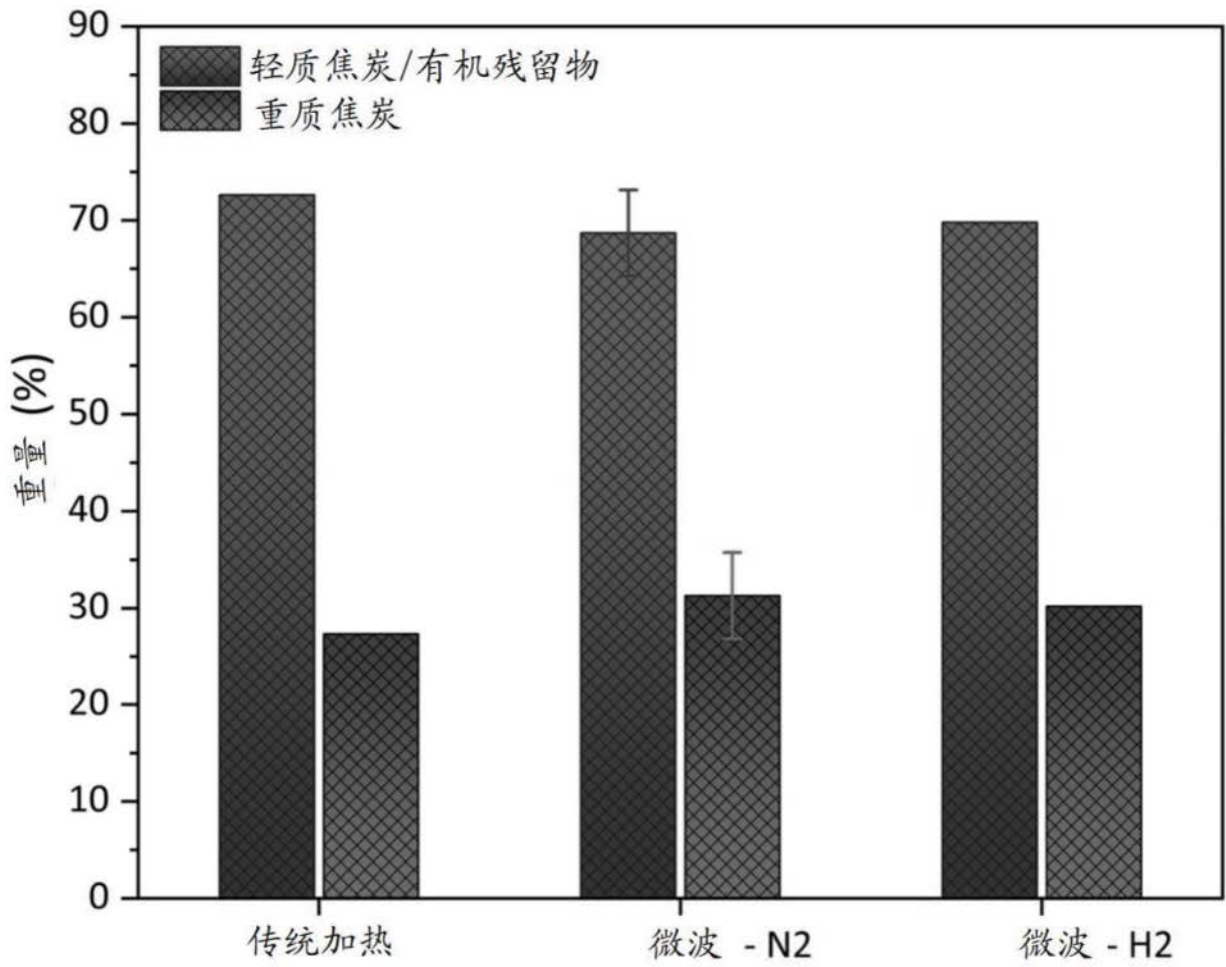


图22

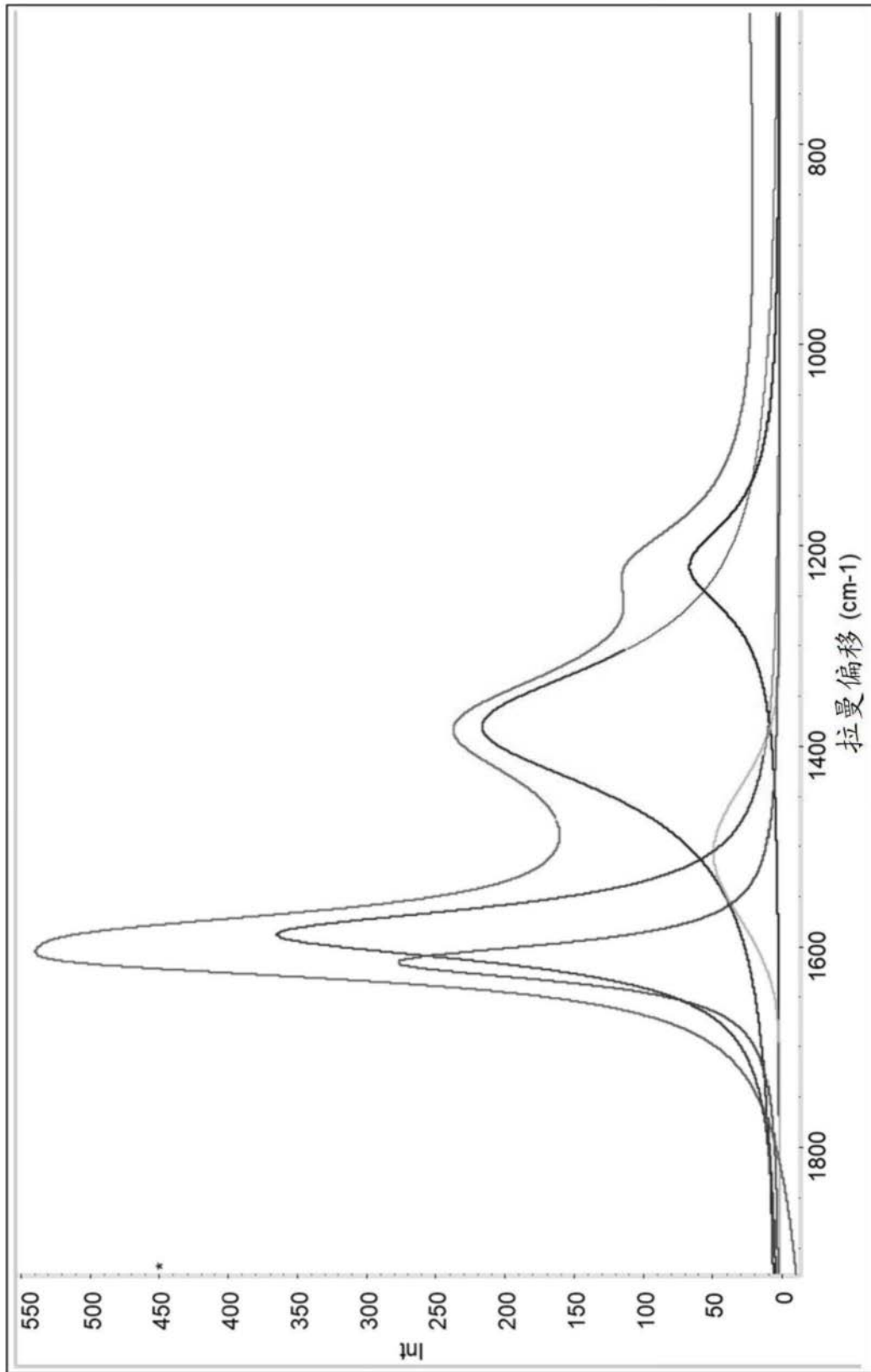


图23

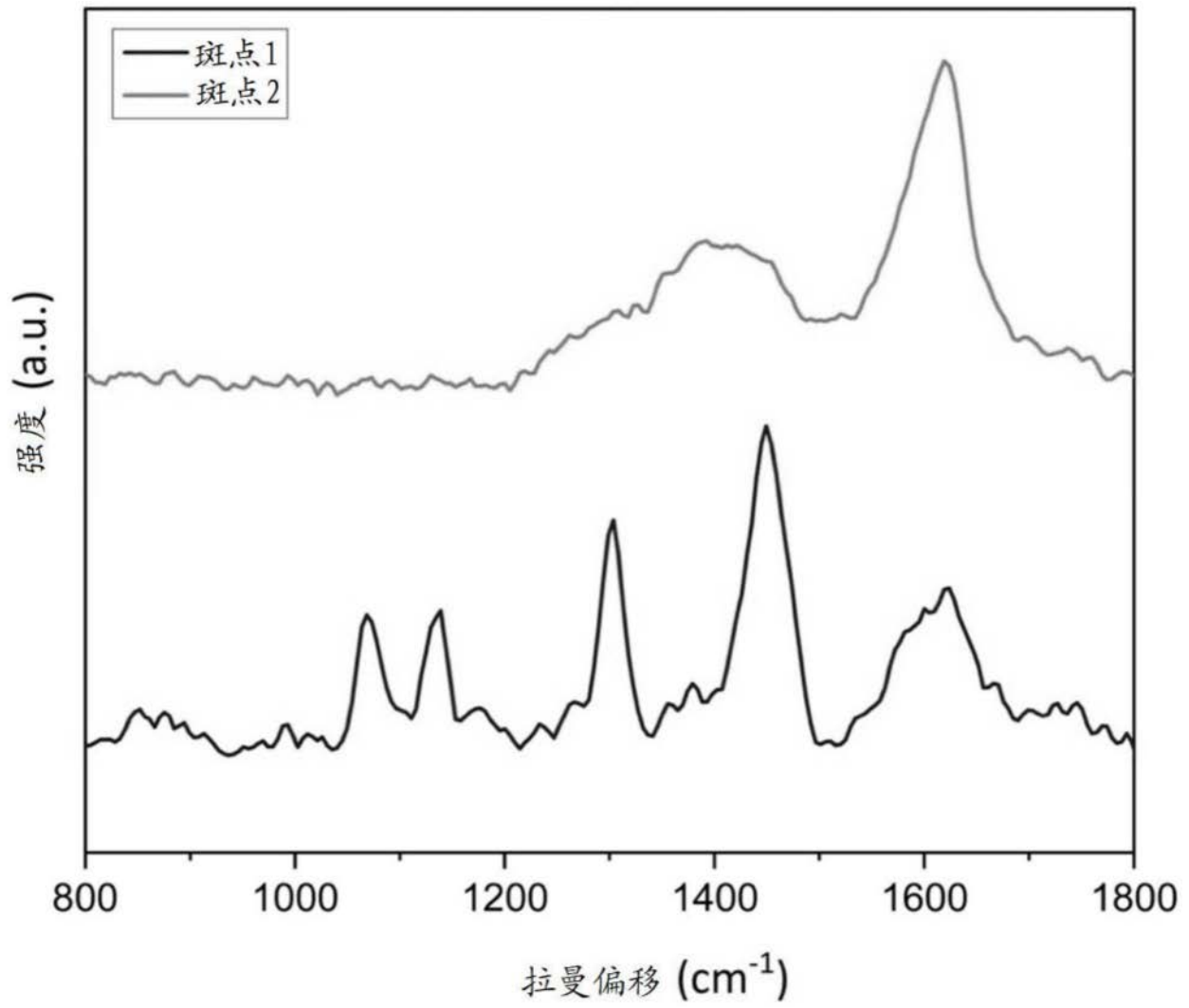


图24

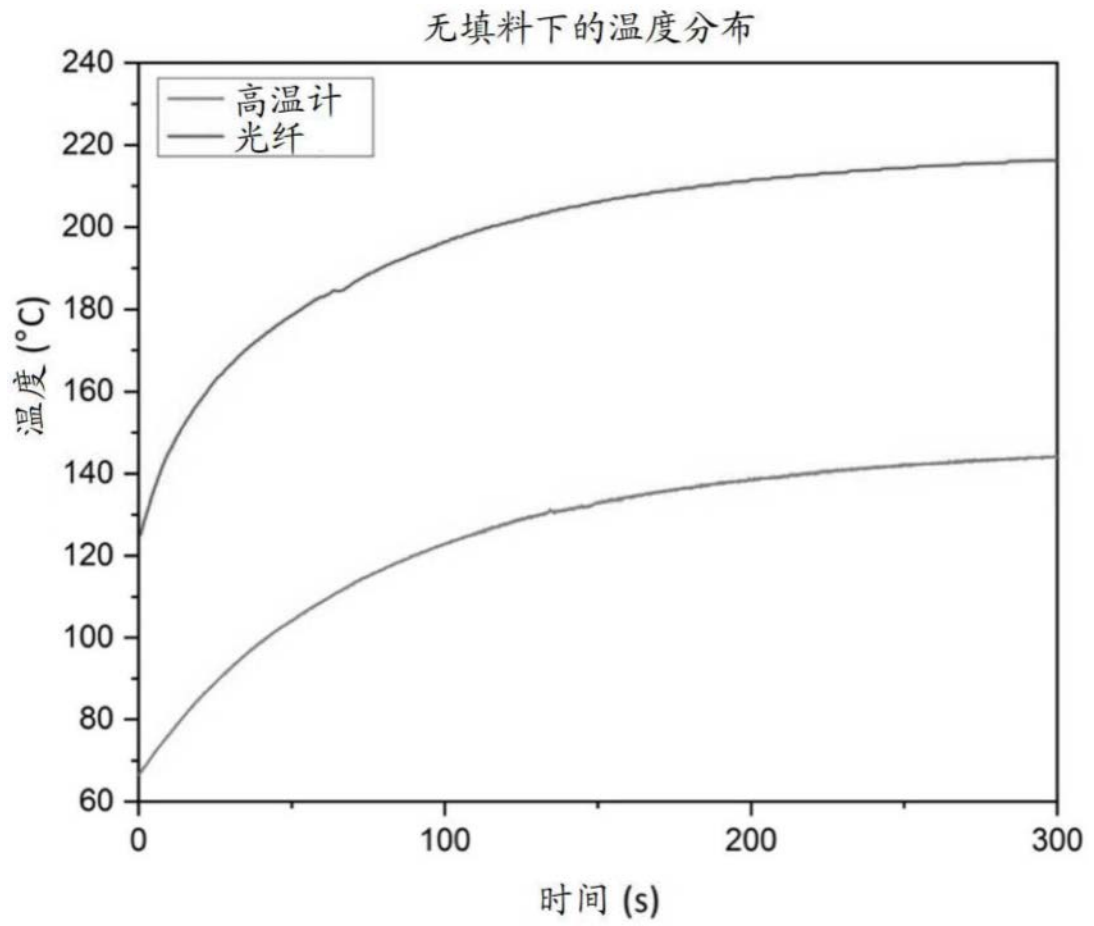


图25

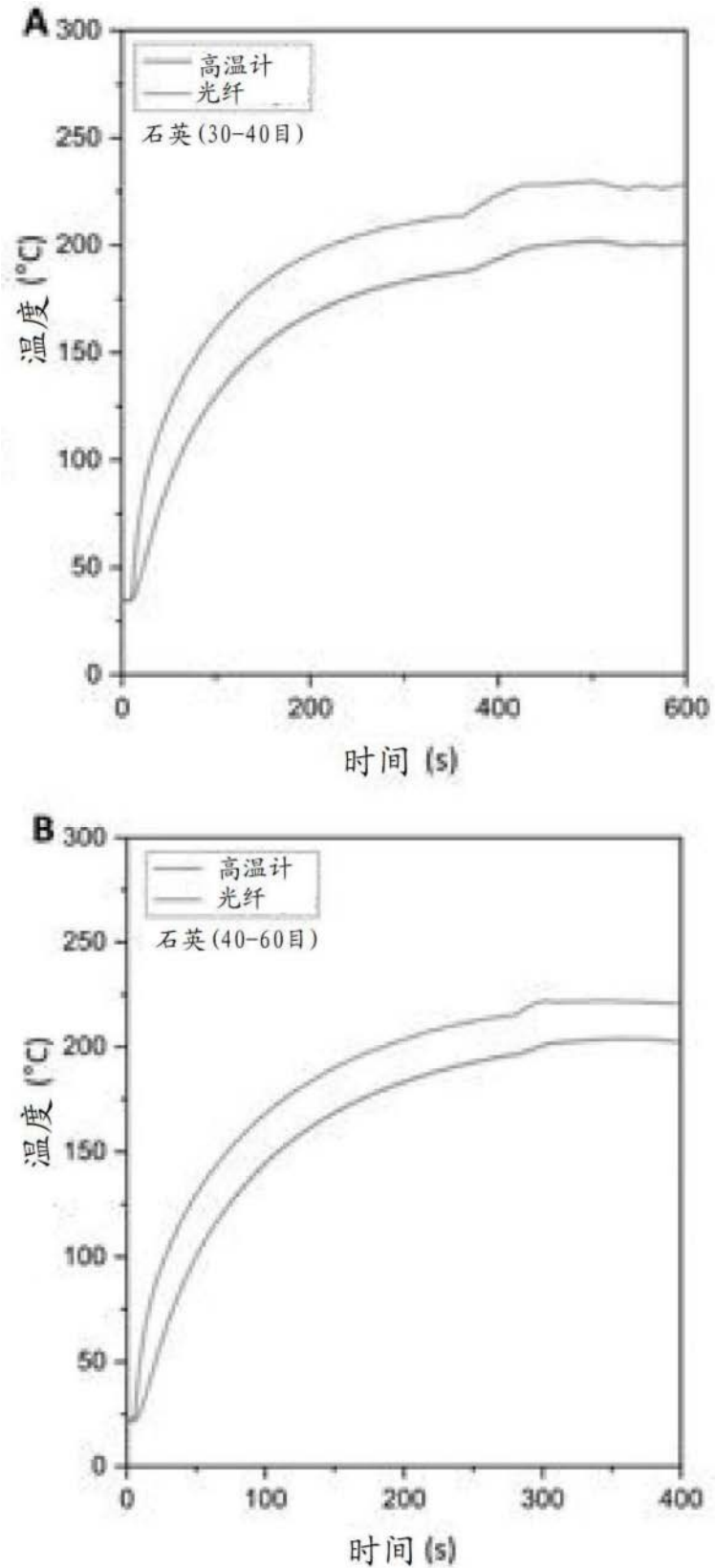


图26A-B

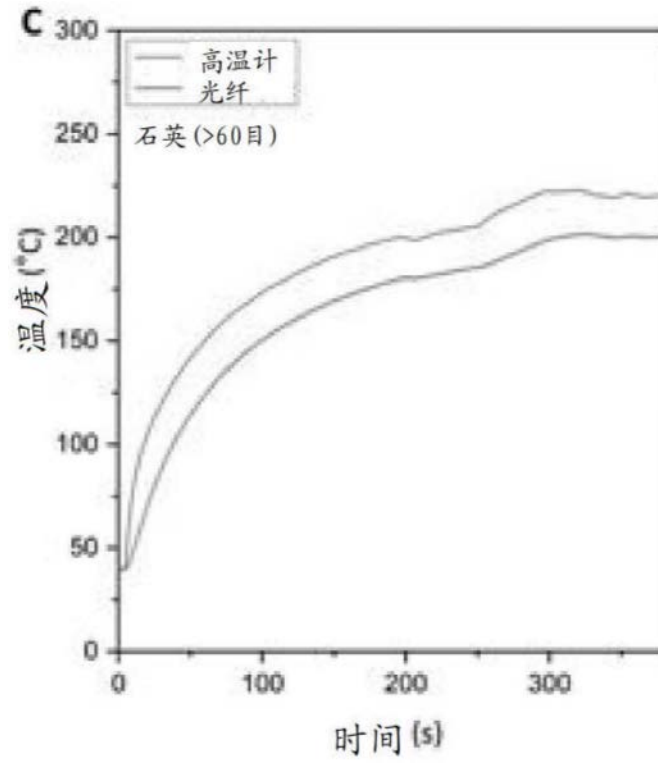


图26C

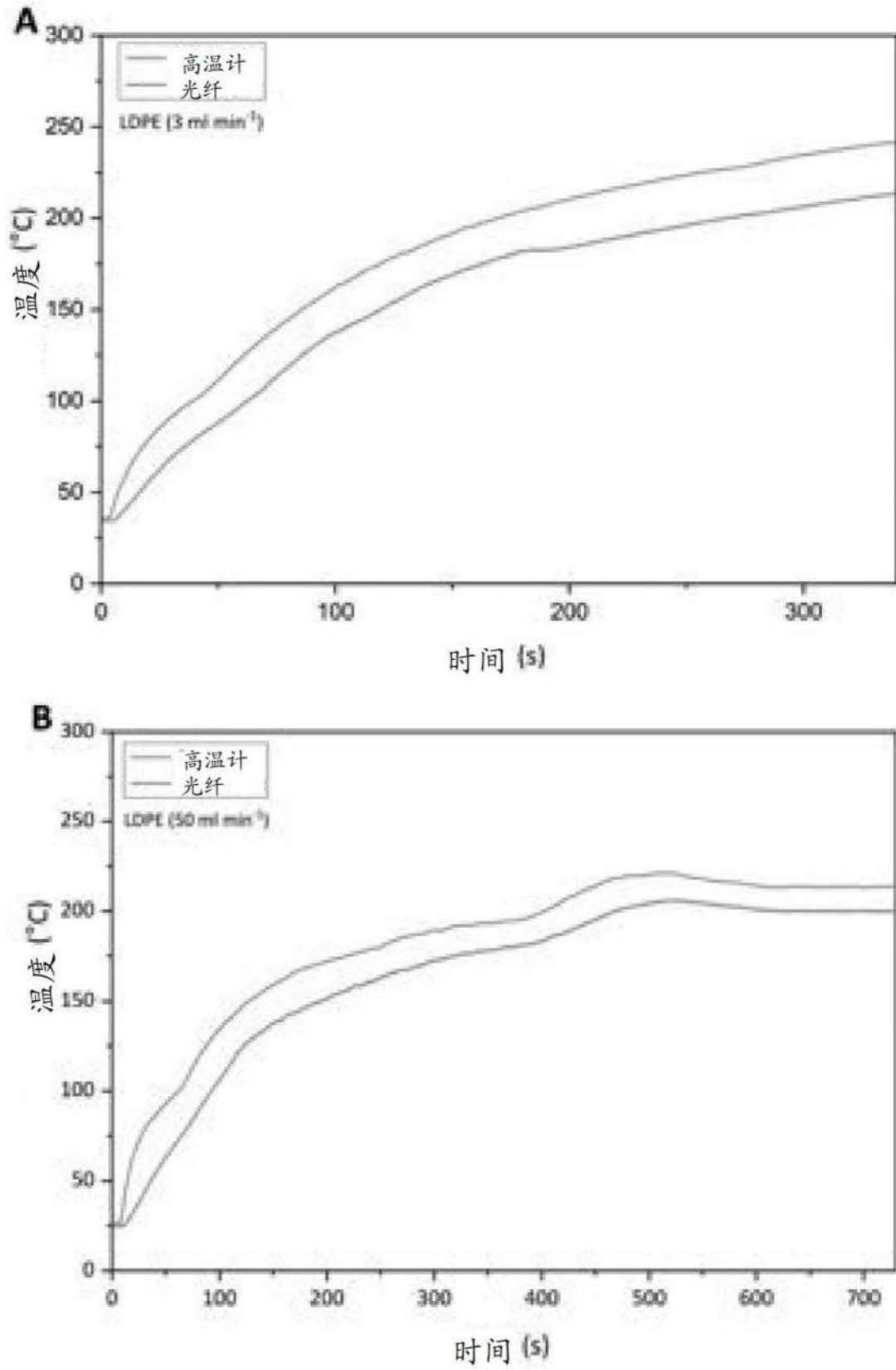


图27A-B

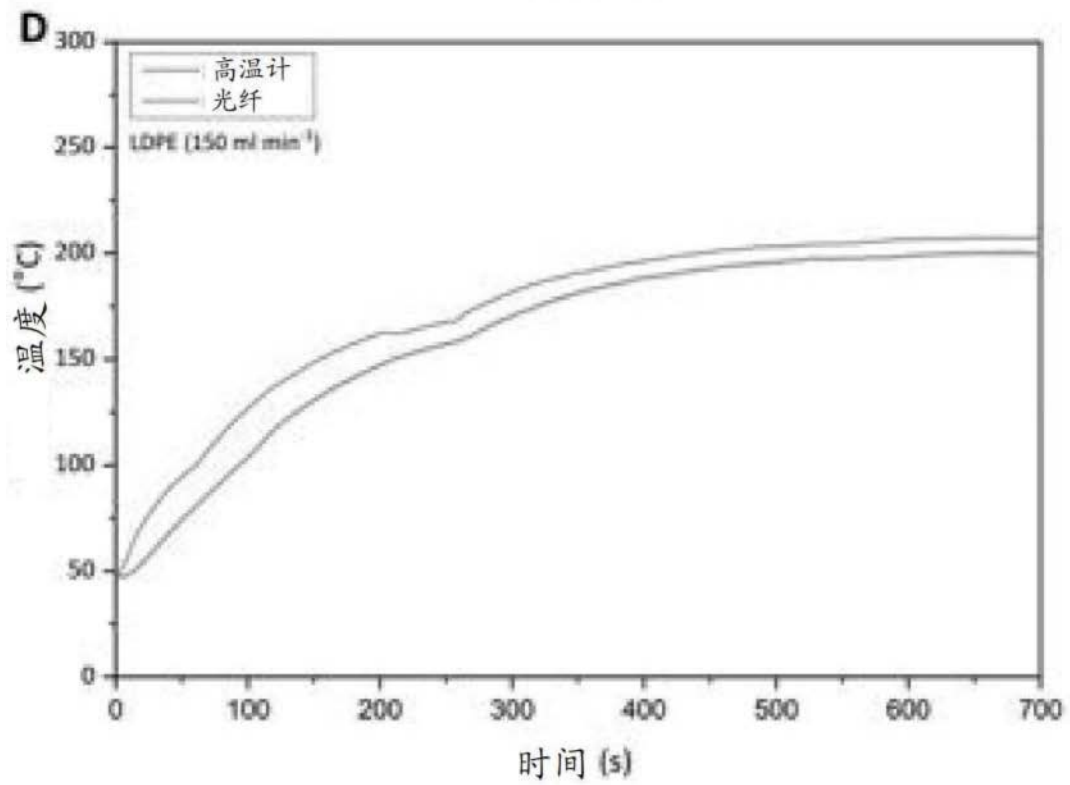
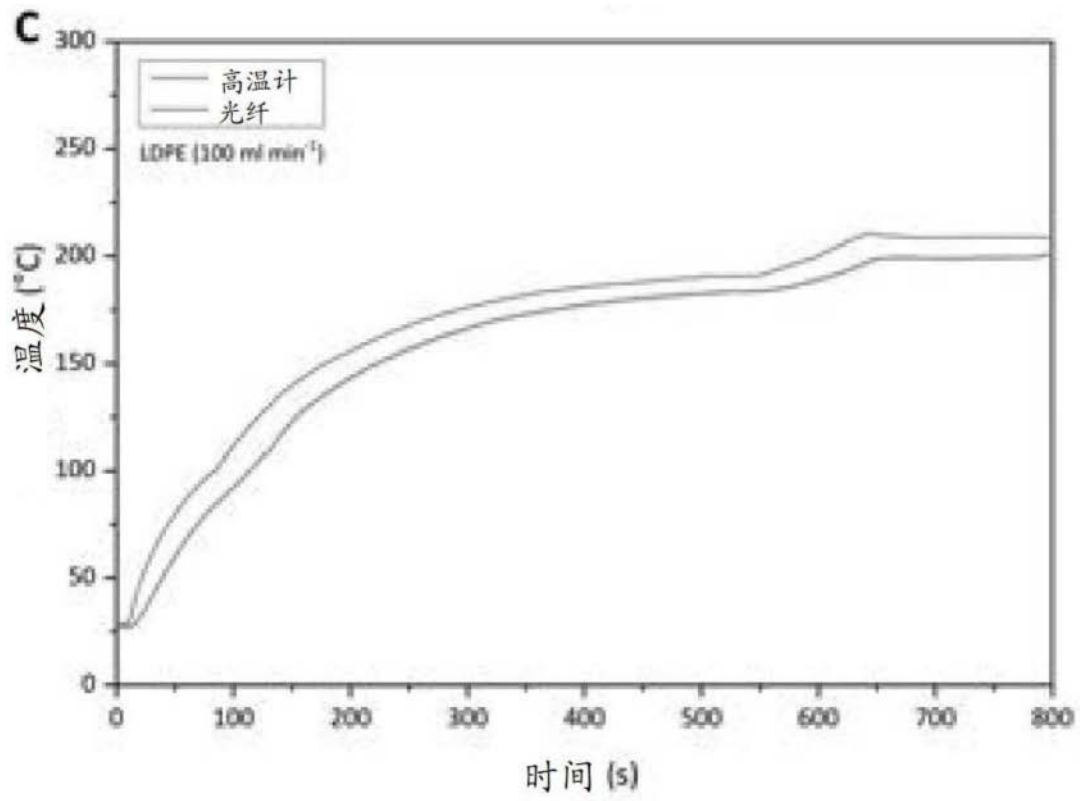


图27C-D

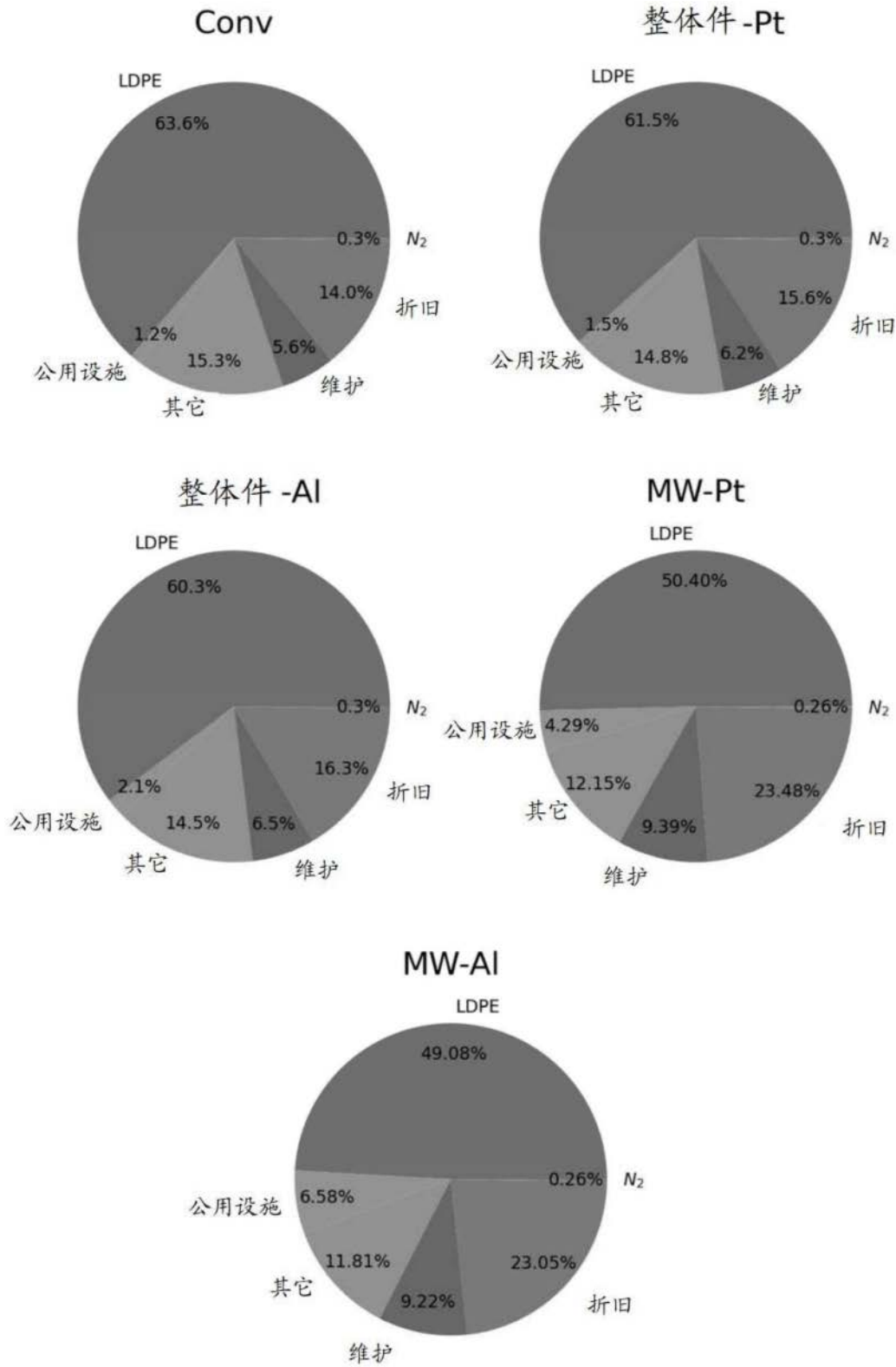


图28

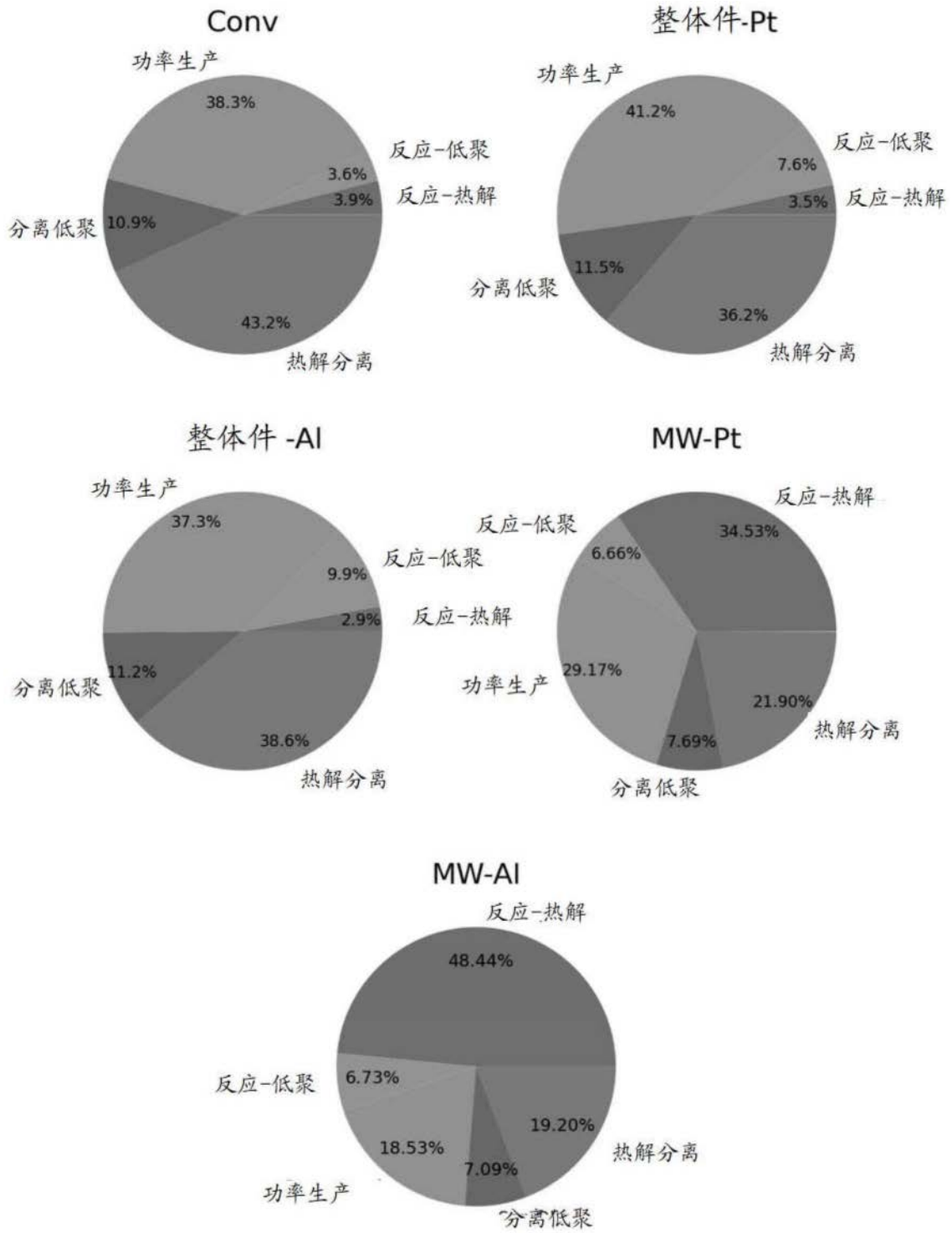


图29

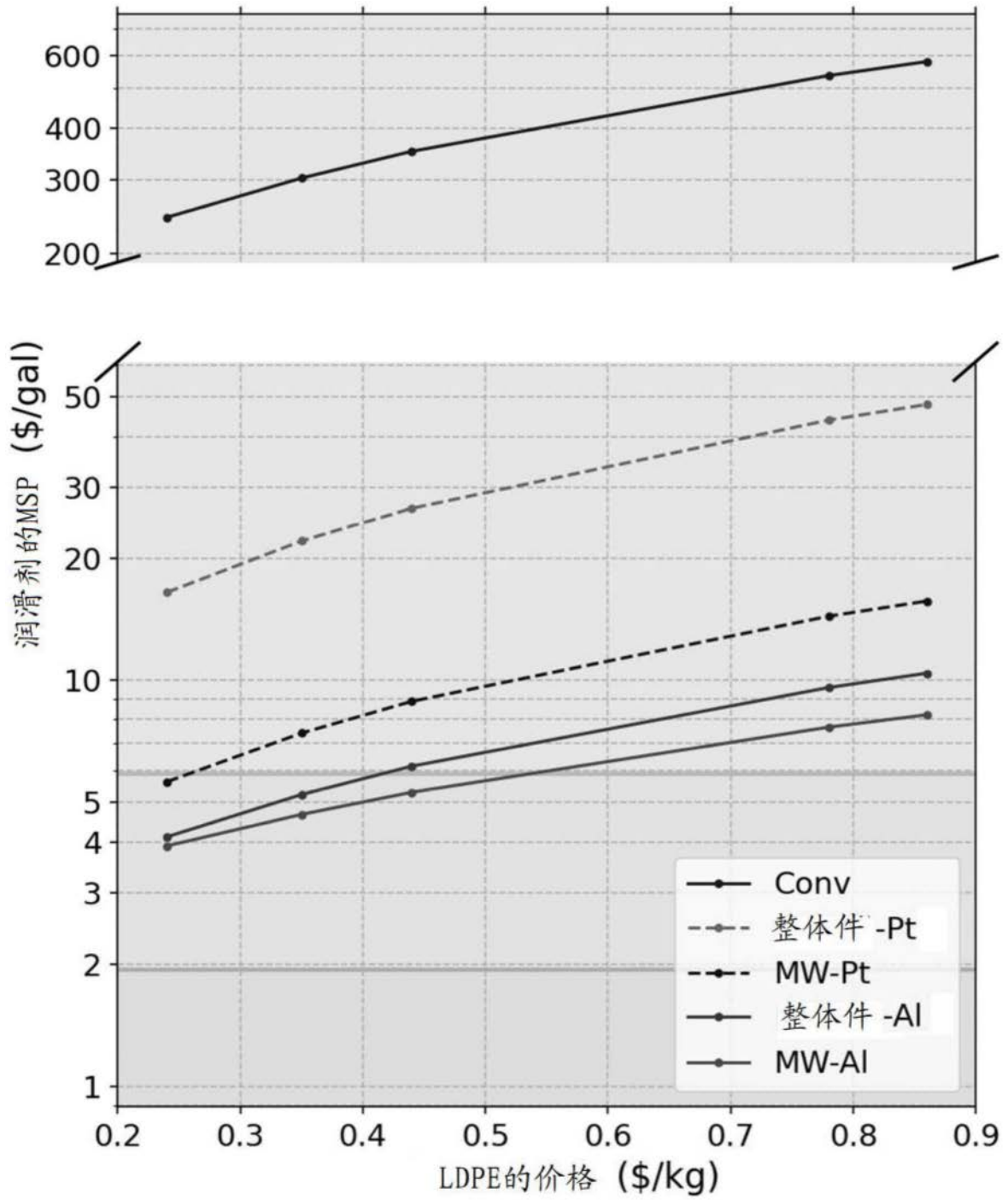


图30

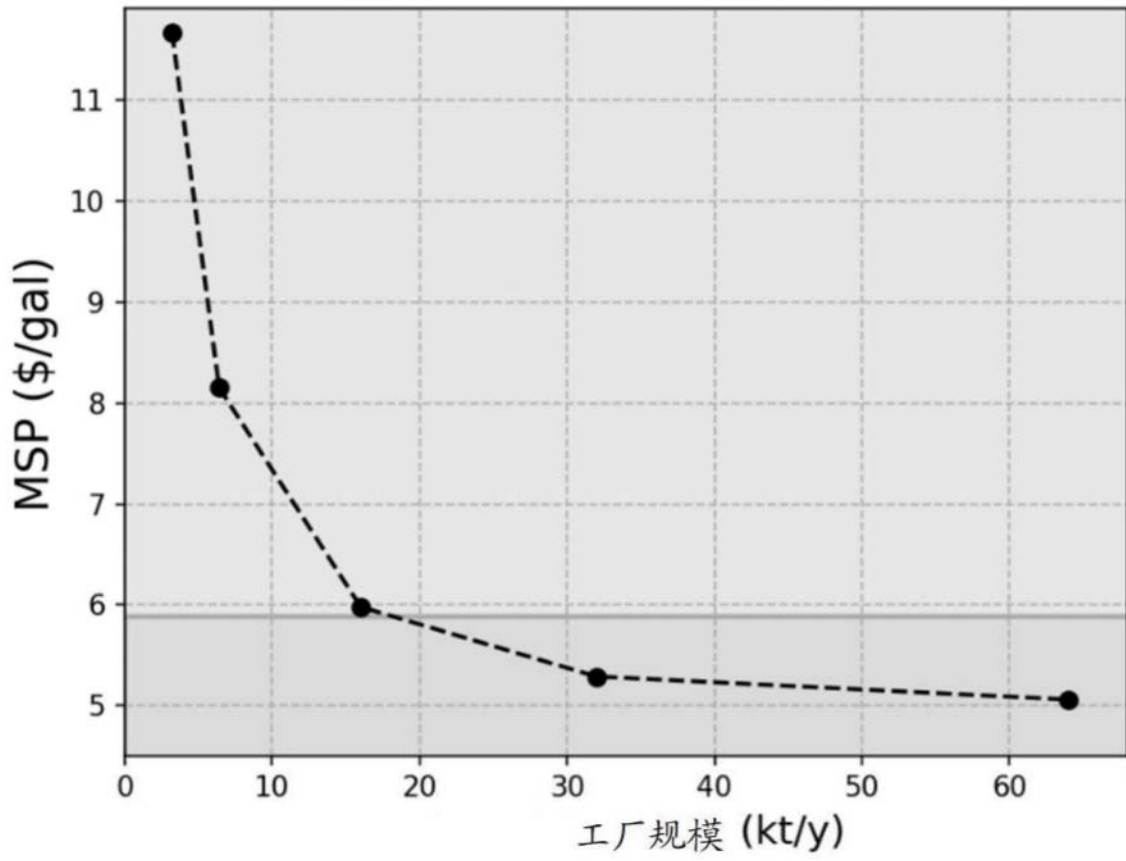


图31

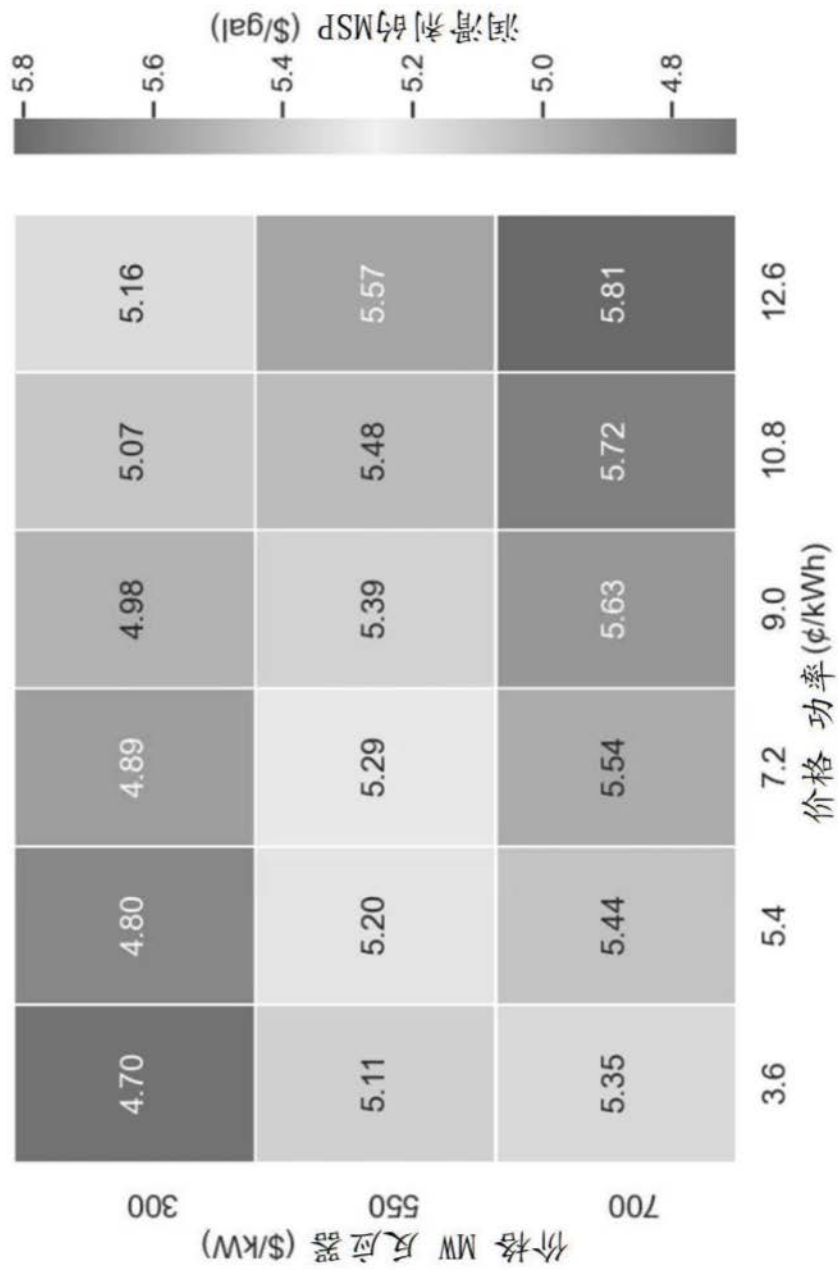


图32

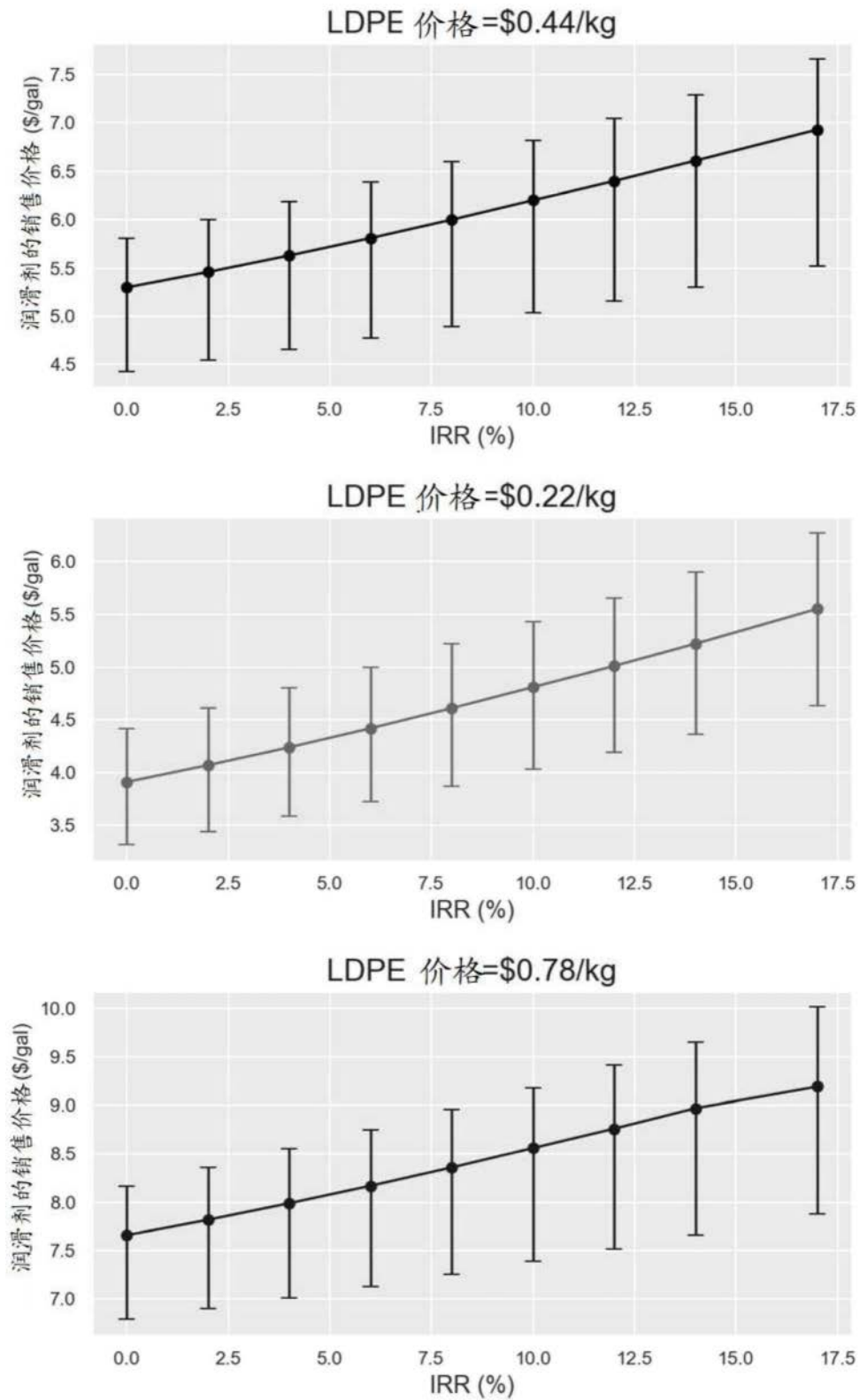


图33

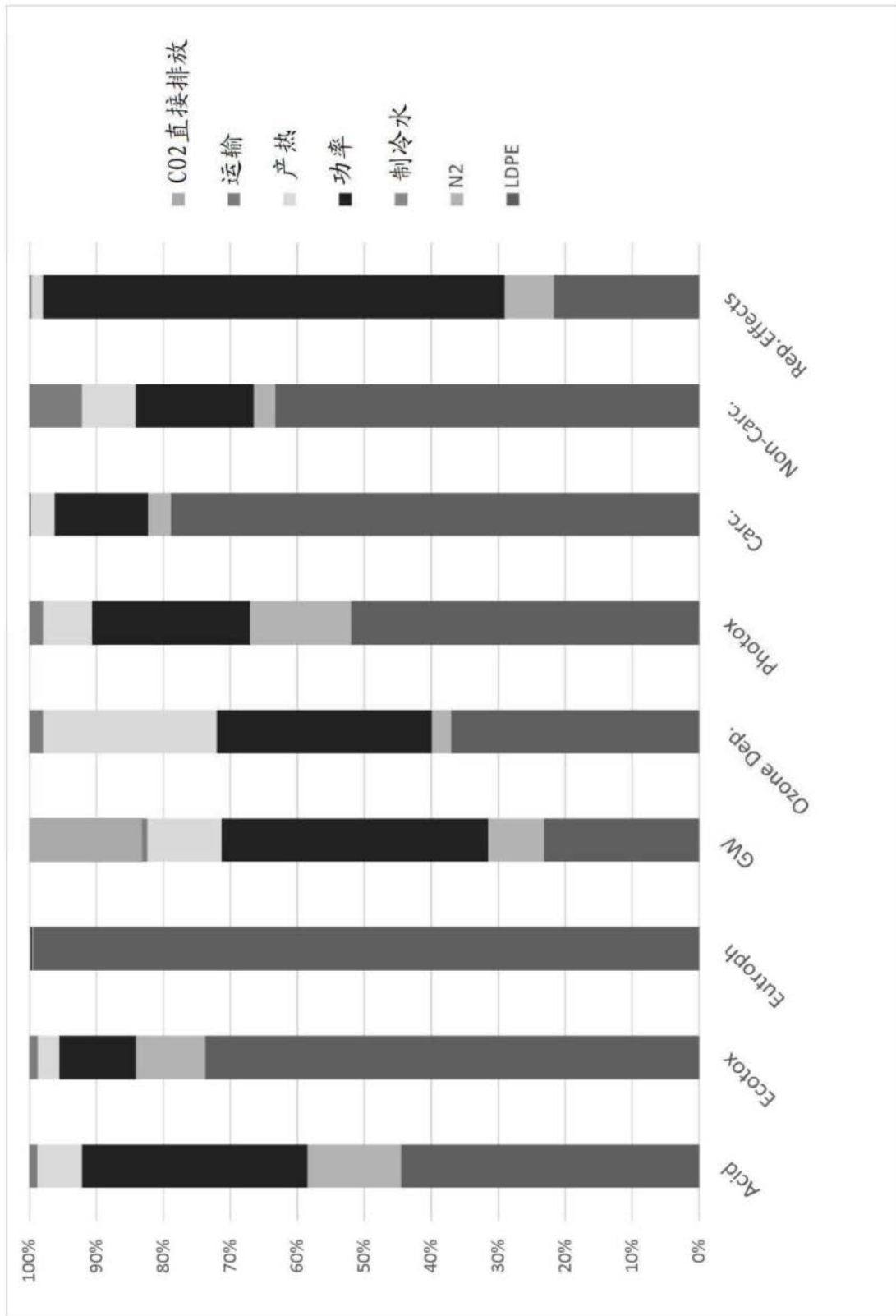


图34

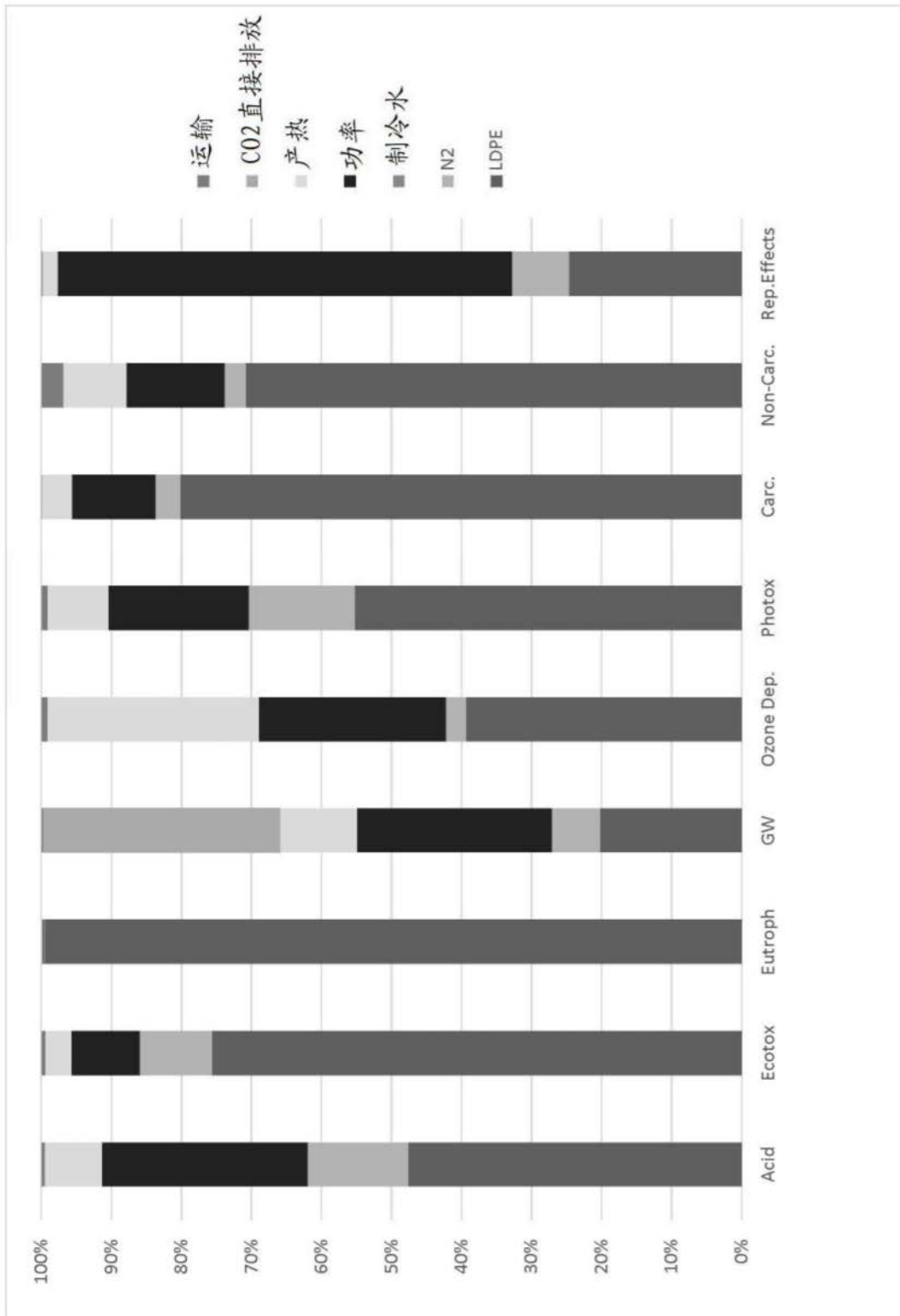


图35

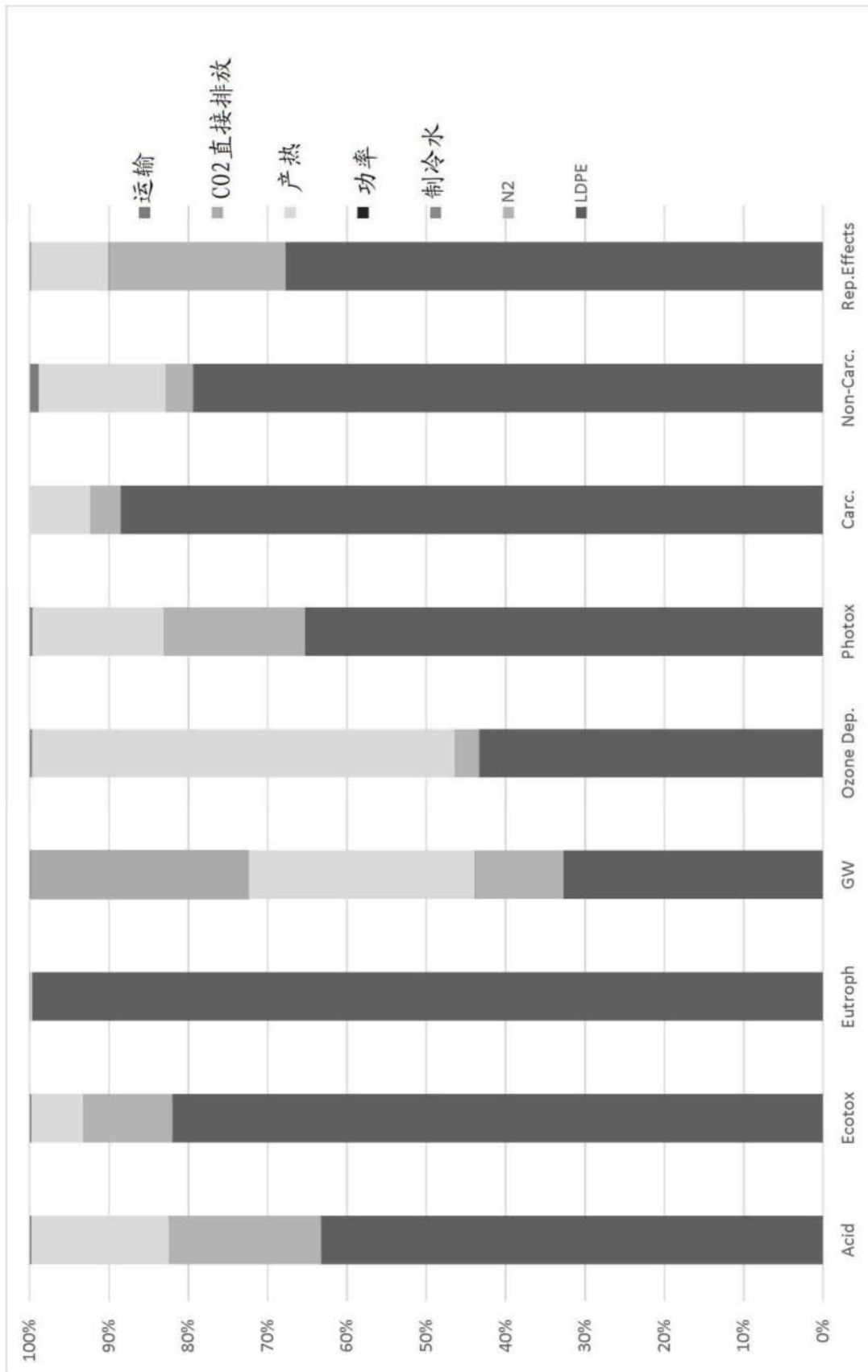


图36

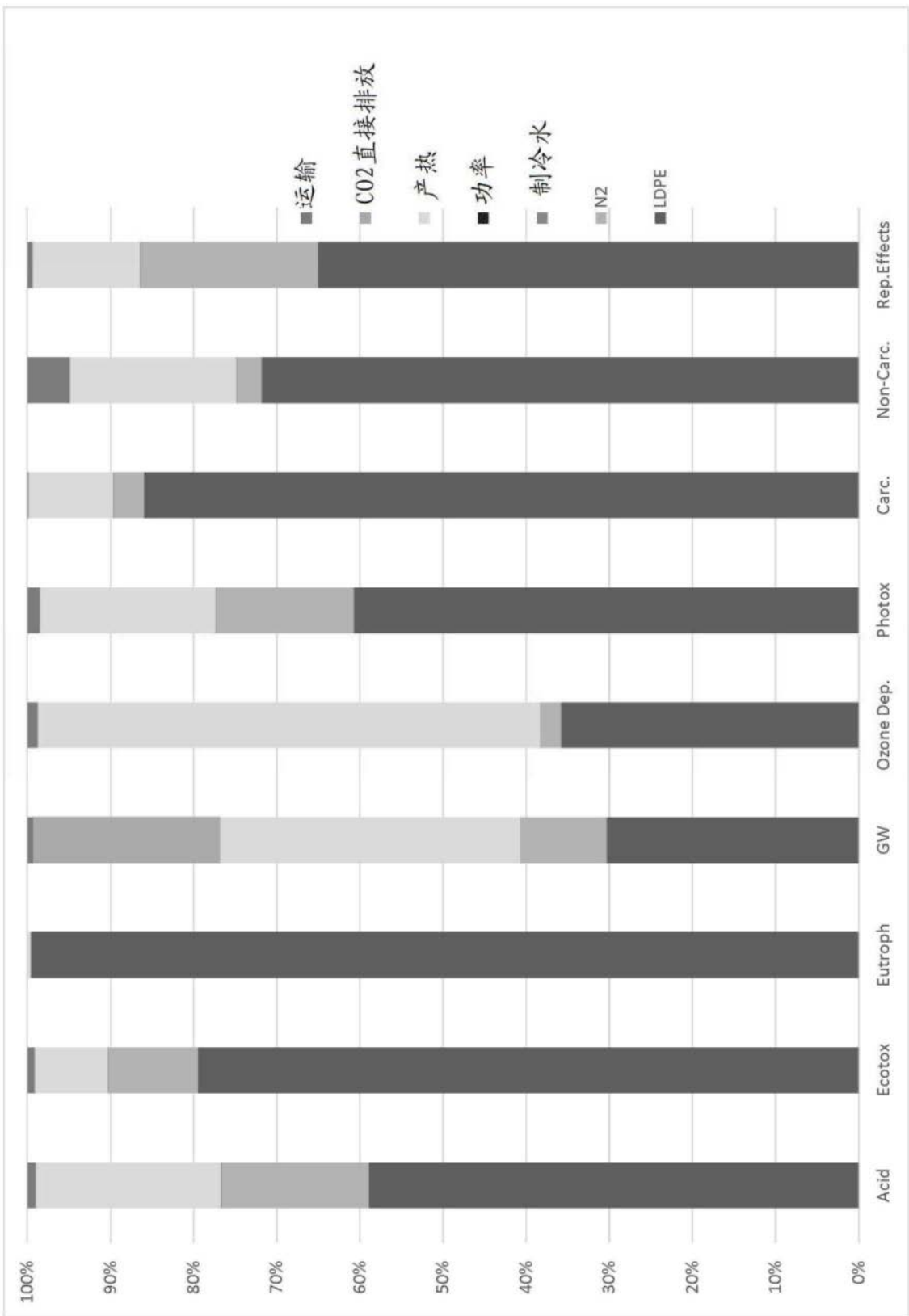


图37

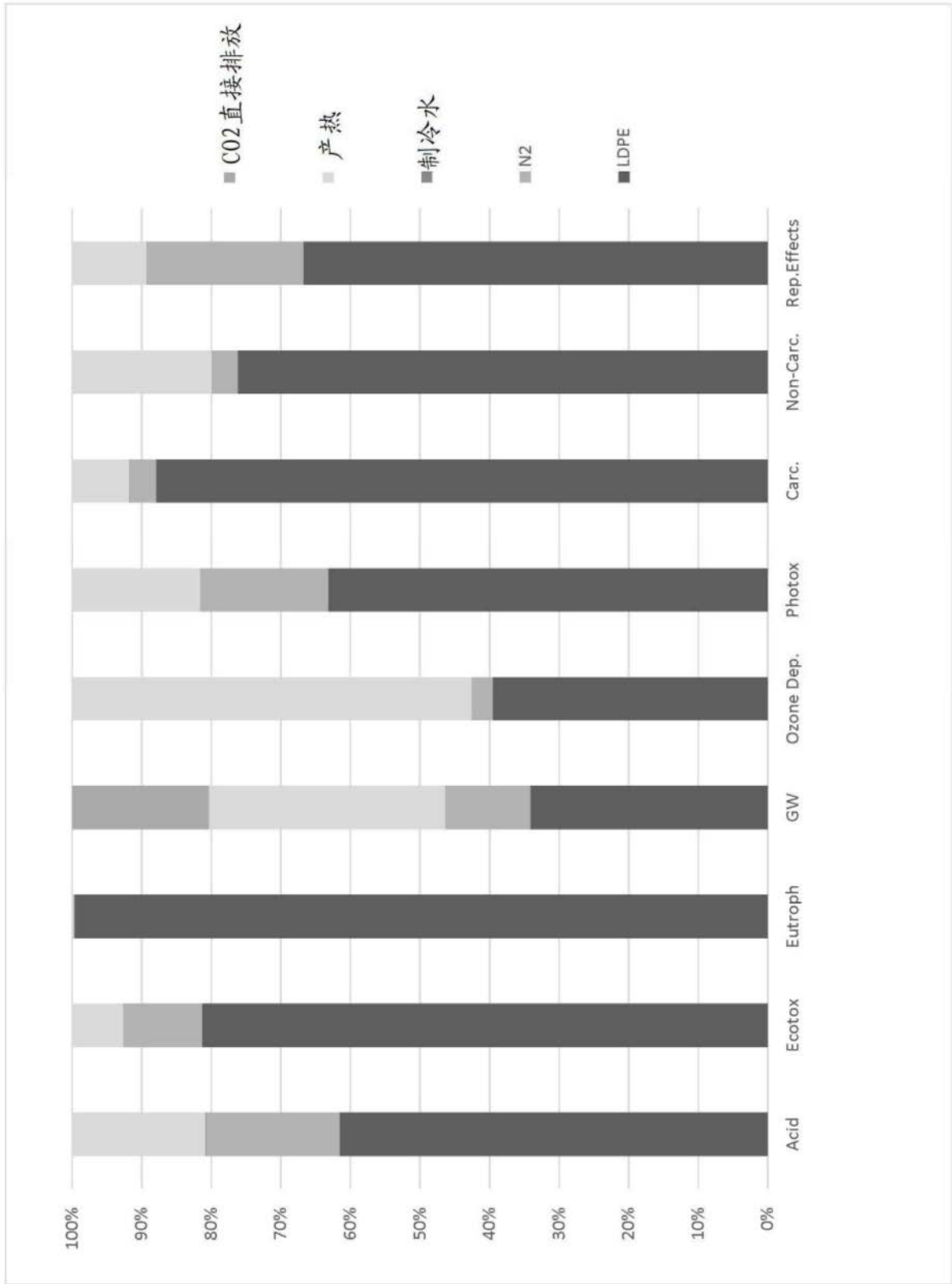


图38