На правах рукописи

Корнеев Игорь Сергеевич

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ В КОМПОНЕНТЫ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Специальность 05.17.04 – Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва-2011

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Сучков Юрий Павлович
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Трегер Юрий Анисимович
НИ Инженерный центр «Синтез»,
Генеральный директор

кандидат технических наук, доцент
Скудин Валерий Всеволодович
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Ведущая организация: Казанский государственный технологический университет

Защита состоится « » 2011 г. в ч. на заседании диссертационного совета Д 212.204.02 в РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц зале (ауд. 433).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Тел.: (499) 978-95-54 Факс: (499) 978-95-54 e-mail: iskorneev8282@mail.ru

Автореферат разослан « » апреля 2011г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.02 Козловский Роман Анатольевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одной из важнейших проблем, с которой столкнулась мировая цивилизация в настоящее время, является проблема загрязнения окружающей среды отходами полимерных материалов, в частности, пластмасс на основе полиэтилена, полипропилена, полистирола и резинотехнических изделий (РТИ). До недавнего времени основными методами утилизации таких отходов было их складирование на полигонах ТБО или простое сжигание. Однако ни тот и ни другой метод не решают проблему загрязнения окружающей среды, так как в первом случае для большинства полимерных материалов просто не существует микроорганизмов, способных превращать их в безопасные для окружающей среды вещества, а во втором случае, при сжигании, образуется значительное количество газообразных и твердых отходов, которые, в свою очередь, также необходимо утилизировать. В связи с этим разработка эффективных способов утилизации отходов полимерных материалов является одной из первостепенных задач мирового сообщества. В последнее время в прессе, научных публикациях и патентах появилось много сообщений о различных направлениях и способах переработки отходов полимерных материалов в ценные органические вещества. Одним из таких направлений является их термическая и термокаталитическая деструкции в углеводородные фракции, которые после соответствующей обработки могут быть использованы в качестве высококачественного моторного топлива. Следует, однако, отметить, что информация, приводимая в литературных источниках, носит не систематический и, зачастую, противоречивый характер.

В связи с этим исследование процессов термической и термокаталитической деструкции полимерных материалов и разработка высокоэффективных промышленных способов переработки отходов полимерных материалов является весьма актуальной задачей.

Учитывая тот факт, что количество ежегодно образующихся отходов полимерных материалов огромно (более 200 млн. тонн) разработка высокоэффективной технологии их переработки в углеводородные топливные фракции позволит создать дополнительный источник производства моторного топлива и частично решить проблему его дефицита, наметившуюся в последнее время.

Цель работы. Разработка эффективных способов переработки отходов полимерных материалов, их смесей и РТИ в моторное топливо.

Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

1. Поиск оптимальных условий осуществления процессов термической деструкции отходов полимерных материалов на основе полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП), полистирола (ПС), полиэтилентерефталата (ПЭТ), поливинилхлорида (ПВХ) и их смесей с целью получения жидких углеводородов с максимальным выходом.

2. Поиск эффективных и дешевых каталитических систем для деструкции полимерных материалов (ПЭ, ПП, ПС и др.) в жидкие углеводороды и поиск оптимальных условий проведения процессов деструкции в присутствии лучших катализаторов.

3. Поиск оптимальных условий процессов термической деструкции отходов РТИ, отработанных минеральных моторных масел и их смесей.

4. Выбор аппаратурного оформления процессов деструкции полимерных материалов и РТИ.

5. Поиск эффективных каталитических систем для переработки жидких продуктов термической и термокаталитической деструкции отходов полимерных материалов и РТИ с целью получения топливных фракций, удовлетворяющих требованиям ГОСТ.

Научная новизна. Впервые проведено комплексное исследование процессов термической и термокаталитической деструкции самых распространенных отходов полимерных материалов (ПЭ, ПП, ПС и др.) и РТИ с одновременным детальным анализом состава образующихся продуктов.

Установлено влияние температуры процесса, различных катализаторов, способов подвода тепла, аппаратурного оформления реакторного узла на скорость процесса деструкции, выход жидких, газообразных и твердых продуктов, а также на их качественный и количественный состав.

Найден новый эффективный катализатор (оксиды хрома III и VI/Al_2O_3) для процесса переработки отходов полимерных материалов на основе ПЭ, ПП и ПС, представляющий собой отработанный катализатор дегидрирования изобутана в изобутилен (отход производства).

Впервые установлено и экспериментально подтверждено, что для достижения высокого выхода жидких продуктов в процессе переработки отходов РТИ нет никакой необходимости в глубоком измельчении РТИ, подаваемых на переработку, а на переработку могут быть направлены как целые изделия (шины), так и достаточно крупные их куски.

Экспериментально доказана возможность использования традиционных методов гидроочистки и гидрообессеривания для доведения полученных жидких продуктов деструкции до качества моторного топлива, отвечающего основным показателям ГОСТ.

Практическая значимость работы. Найдены оптимальные условия осуществления процессов термической и термокаталитической деструкции отходов ПЭ, ПП, ПС, РТИ и отработанных минеральных моторных масел в компоненты моторного топлива. Найден эффективный катализатор термокаталитической деструкции полиэтилена и полипропилена. Предложен двухстадийный способ переработки отходов полимерных материалов в компоненты моторного топлива, включающий их деструкцию и гидрирование жидких продуктов деструкции с получением компонентов моторных топлив, отвечающих основным показателям ГОСТ. Результаты работы переданы в Научно-исследовательский и конструкторский институт энерготехники имени Н.А. Доллежаля для проектирования опытно-промышленной установки переработки отходов РТИ.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XXII Международной конференции молодых

ученных по химии и химической технологии «МКХТ-2008» (Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева); XVIII Международной конференции по химическим реакторам CHEMREACTOR-18 (Испания, Мальта, 2008); IXX Международной конференции по химическим реакторам CHEMREACTOR-19 (Австрия, Вена, 2010).

Публикации. По результатам работы опубликовано пять работ, в том числе одна статья в журнале из списка изданий, определенных Высшей аттестационной комиссией, подано 2 заявки на получение патента.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения. Текст изложен на страницах, включает рисунка, таблицу. Список использованных источников содержит 81 наименование.

Автор приносит свою глубокую благодарность Козловскому Р.А., Одабашяну Г.В., Староверову Д.В., Ханикяну В.Л. и Макарову М.Г. за помощь при выполнении и обсуждении результатов работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель, изложены основные задачи исследований и практическая значимость работы.

В первой главе представлена классификация существующих видов полимерных отходов, методы и общая характеристика способов их переработки, рассмотрены основные проблемы вторичной переработки отходов пластмасс и изделий из РТИ.

Проведен анализ патентных и литературных данных, рассмотрены основные закономерности процессов термической переработки отходов ПЭ, ПП, ПС и РТИ, а также влияние условий переработки на выход и состав продуктов термодеструкции. На основании проведенного анализа сделаны выводы и поставлены задачи научного исследования.

Во второй главе описаны методики проведения экспериментов: по термодеструкции полимерных материалов на основе ПЭ, ПП, ПС, РТИ и отработанного минерального моторного масла на лабораторных установках периодического действия и на лабораторной установке полунепрерывного действия производительностью до 5 кг/час; по гидрированию и гидрообессериванию жидких продуктов деструкции; по ТГА исследованию термодеструкции ПЭ, ПП и ПС. Приведены все используемые в работе методики физико-химических анализов жидких и газообразных продуктов.

В третьей главе представлены результаты исследования термодеструкции материалов на основе ПЭ, ПП и ПС при различных условиях (температура, катализаторы и их концентрация) и математическая обработка полученных экспериментальных данных. Влияние условий проведения процесса на состав получаемых продуктов изучали на установке периодического действия (рис. 1).

На первом этапе было исследовано влияние температуры деструкции ПЭ, ПП и ПС на выход и фракционный состав жидких продуктов деструкции (табл. 1). Из полученных

результатов видно, что для каждого полимера максимальный выход жидких продуктов наблюдается при температурах, близких к температуре начала интенсивной деструкции – ТНИД (предварительно определена методом термогравиметрического анализа – ТГА). Хотя повышение температуры проведения процесса выше ТНИД приводит к увеличению удельной производительности. Однако при этом имеет место общее снижение выхода жидких продуктов деструкции и, в частности, уменьшение выхода фракции углеводородов с температурой кипения до 320°С (кроме ПС) и увеличение выхода мазутной фракции ($T_{кип}$ >320°С). Рост выхода мазутной фракции может быть объяснен тем, что образующиеся тяжелые продукты при таких температурах сразу переходят в парообразное состояние, покидая реакционную зону, не успевая при этом превратиться молекулы углеводородов с меньшей молекулярной массой.

В таблице 2 представлен группой состав жидких продуктов деструкции, полученных при температуре, соответствующей максимальному выходу жидкой фракции. В случае деструкции ПЭ в смеси преобладают линейные углеводороды, в случае ПП – углеводороды разветвленного строения, в случае ПС – ароматические углеводороды (главным образом, толуол, этилбензол, кумол, стирол, α-метилстирол).

Бензиновая фракция ($t_{кип}$ до 180°С) продуктов деструкции ПС содержит более 98% масс неконденсированных ароматических углеводородов и имеет йодное число (ИЧ) 141-152. Так как по ГОСТ содержание ароматических соединений в бензине не должно превышать значения 42% об. и ИЧ < 40, то жидкие продукты деструкции ПС могут быть использованы только лишь в качестве добавки (15-25% масс.) к автомобильным бензинам.

Таблица 1.

Влияние температуры процесса на выход продуктов деструкции различных полимеров и на фракционный состав жидких продуктов.

Т процесса, °С	Выход, %масс.				Выход фракции, %масс.			G_y, кг/(л*час)
	Углеводороды		Газообразные продукты	Твердый остаток	до 180°С	180-320°С	>320°С	
	жидкие	твердые						
Деструкция полиэтилена								
420-430	83,6	4,2	12,1	0,1	56,7	33,1	10,2	0,11
430-435	84,4	4,1	11,4	0,1	55,8	26,4	17,8	0,14
440-445	75,3	10,5	13,7	0,5	48,8	20,3	30,9	0,26
455-460	41,0	45,2	12,7	1,1	17,7	32,9	49,4	0,55
Деструкция полипропилена								
400-405	88,8	–	11,1	0,1	64,6	26,9	8,5	0,34
415-420	90,3	–	9,1	0,1	65,3	25,0	9,7	0,48
430-435	81,9	5,3	12,5	0,3	41,3	37,8	20,9	0,68
440-445	36,4	45,4	17,1	1,1	19,1	36,1	44,8	1,58
Деструкция полистирола								
385-390	89,0	–	6,0	5,0	60,3	31,5	8,2	0,28
400-405	92,0	–	3,4	4,6	62,3	31,0	6,7	0,56
420-425	90,5	–	4,5	5,0	54,7	35,4	9,9	0,90
440-445	86,7	–	6,5	6,8	47,2	45,5	7,3	1,87

G_y – удельная производительность.

Результаты исследований по поиску эффективных катализаторов деструкции полимерных материалов и определению оптимального режима их работы показали, что лучшие результаты достигаются при использовании в процессе деструкции полимерных материалов отработанного катализатора дегидрирования изобутана в изобутен марки «Р-14». Являясь отходом производства, этот катализатор позволяет увеличить удельную производительность процесса разложения ПЭ, ПП и ПС в 1,5–1,7 раз, выход жидких продуктов на 5 %абс., а в случае деструкции ПЭ увеличить долю разветвленных углеводородов в жидких продуктах деструкции с 5-7 до 22-30 % (табл. 2).

Таблица 2.

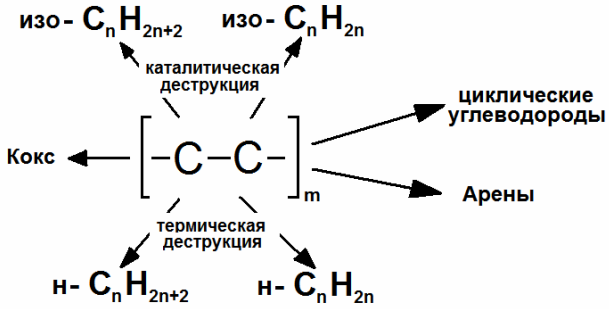
Групповой состав жидких продуктов деструкции в зависимости от природы перерабатываемого полимера.

C_{Kt}, %масс.	Парафины		Олефины		Арены	Нафтены	Неиденти-фицированные вещества
	н–	изо–	н–	изо–			
Деструкция ПЭ при температуре 430-435°С							
0	39,9	5,3	37,1	7,0	1,8	1,9	7,0
	∑45,2		∑44,1				
6,5	37,71	11,02	24,95	17,7	2,3	1,68	4,64
	∑48,73		∑42,65				
Деструкция ПП при температуре 415-420°С							
0	5,8	6,8	18,4	56,5	1,2	6,4	4,9
	∑12,6		∑74,9				
5,0	7,58	10,96	19,59	52,56	0,9	8,0	0,51
	∑18,44		∑72,15				
Деструкция ПС при температуре 400-405°С							
0	0		0		98,2	0	1,8
7,5	0		0		98,43	0	1,57

C_{Kt} - концентрация катализатора.

Оптимальные концентрации катализатора для исследуемых полимеров, при которых наблюдается максимальный выход жидких продуктов, составляют в % масс.: для ПЭ – 6,5 (выход 89,7 % масс., при 425-430°С); для ПП–5,0 (выход 93,0 % масс., при 415-420°С); для ПС – 7,5 (выход 90,3 % масс., при 400-405°С).

Общее направление превращений ПЭ, ПП и ПС можно представить следующей схемой:



При термической деструкции ПЭ преобладают реакции образования парафинов и олефинов нормального строения (н-C_nH_{2n+2} и н-C_nH_{2n}), при термокаталитической деструкции наблюдается рост скорости реакций изомеризации, что приводит к увеличению выхода парафиновых и олефиновых углеводородов с разветвленной структурой (изо-C_nH_{2n+2} и изо-C_nH_{2n}) в жидких продуктах деструкции. При термической и термокаталитической деструкции ПС, главным образом, протекают реакции с образованием аренов.

Известно, что ряд изделий из полимерных материалов представляют собой композиты или смеси полимеров ПЭ, ПП и ПС. В связи с этим, нами были проведены исследования процесса разложения смесей. Экспериментально было установлено, что при разложении смесей ПП, ПЭ и ПС деструкция каждого из индивидуальных компонентов смеси протекает параллельно и независимо друг от друга, а полученные при 430-435^oC бензиновая и дизельная фракции жидкого продукта деструкции смеси ПЭ, ПП и ПС (при масс. соотношении 1:1:1), содержат неконденсированные ароматические (29 %), разветвленные (31%) и линейные (29%) углеводороды.

Следующий этап работы – апробация полученных экспериментальных данных деструкции полиолефинов на лабораторной установке полунепрерывного действия производительностью 5 кг/час по перерабатываемому сырью (рис. 2).

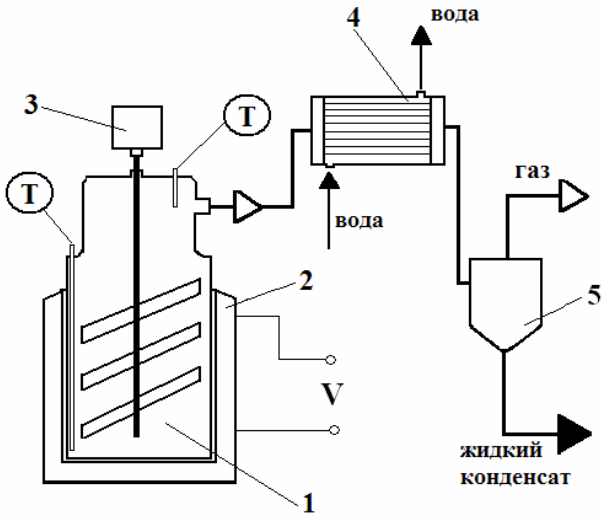


Рисунок 1. Лабораторная установка переработки ПО. 1 - реактор, 2 – печь, 3 – двигатель перемешивающего устройства, 4 – холодильник-конденсатор, 5 – емкость сбора жидкого конденсата деструкции.

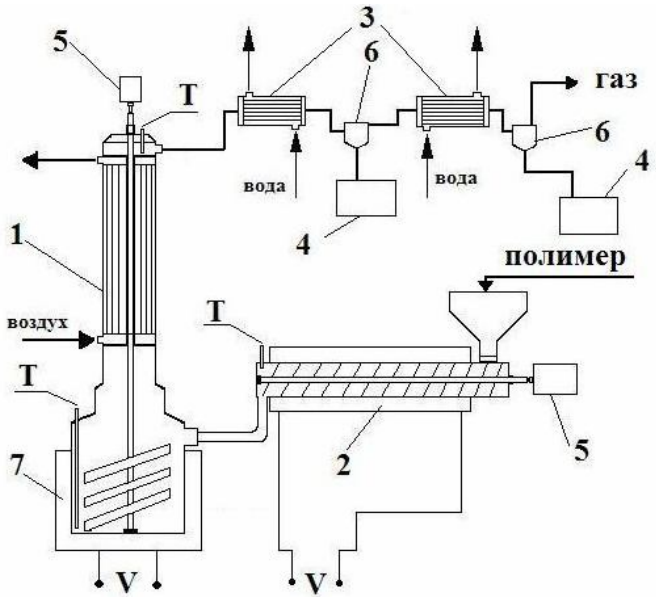


Рисунок 2. Установка полунепрерывного действия переработки ПО. 1-реактор, совмещенный с обратным холодильником-конденсатором; 2–устройство подачи расплава сырья; 3–холодильник-конденсатор; 4–емкость сбора жидкого конденсата деструкции; 5–двигатель перемешивающего устройства; 6–сепаратор; 7–печь.

Данная установка была спроектирована с учетом полученных ранее результатов и содержала в себе новые конструктивные элементы, позволяющие увеличить эффективность

процесса. Так, для увеличения выхода бензиновой и дизельной фракций углеводородов (или снижения выхода углеводородов мазутной фракции с $t_{кип}$>320°С) нами был предложен вариант реакторного узла, снабженного вертикальным холодильником–конденсатором 1 с воздушным охлаждением.

Пары продуктов деструкции, поступая в трубное пространство теплообменника, охлаждали до температуры 320°С, а образующийся при этом конденсат тяжелых продуктов возвращали в реактор 7 (самотеком). Этот достаточно простой прием позволил увеличить не только содержание углеводородов бензиновой и дизельной фракции в жидких продуктах деструкции с 82 до 97% (для ПЭ) и с 90 до 97% (для ПП), но и резко, в 1,5-2,5 раза, увеличить удельную производительность реакторного узла, по сравнению с установкой периодического действия (см. табл. 1 и 3).

Таблица 3.

Влияние условий осуществления процесса деструкции ПЭ и ПП на лабораторной установке полунепрерывного действия на выход жидких продуктов и их фракционный состав.

Т,°С	Ckt, %масс	Выход, %масс.			Выход фракции, %масс.			G_y, кг/(л*час)
		Жидкие	Газообраз.	Кокс	до 180°С	180-320°С	>320°С	
Деструкция полиэтилена								
430-435	-	88,3	11,5	0,2	50,7	46,8	2,5	0,81
440-450	-	85,4	14,3	0,3	43,9	50,2	5,9	1,04
430-435	6,5	85,6	14,1	0,3	53,8	43,8	2,4	0,95
Деструкция полипропилена								
415-420	-	90,5	9,4	0,1	76,4	22,0	1,6	1,21
430-435	-	86,7	13,0	0,3	63,1	33,4	3,5	1,5
415-420	5,0	90,6	9,2	0,2	74,9	23,1	2,0	1,42
430-435	5,0	88,7	11,1	0,2	77,6	18,2	4,2	1,87

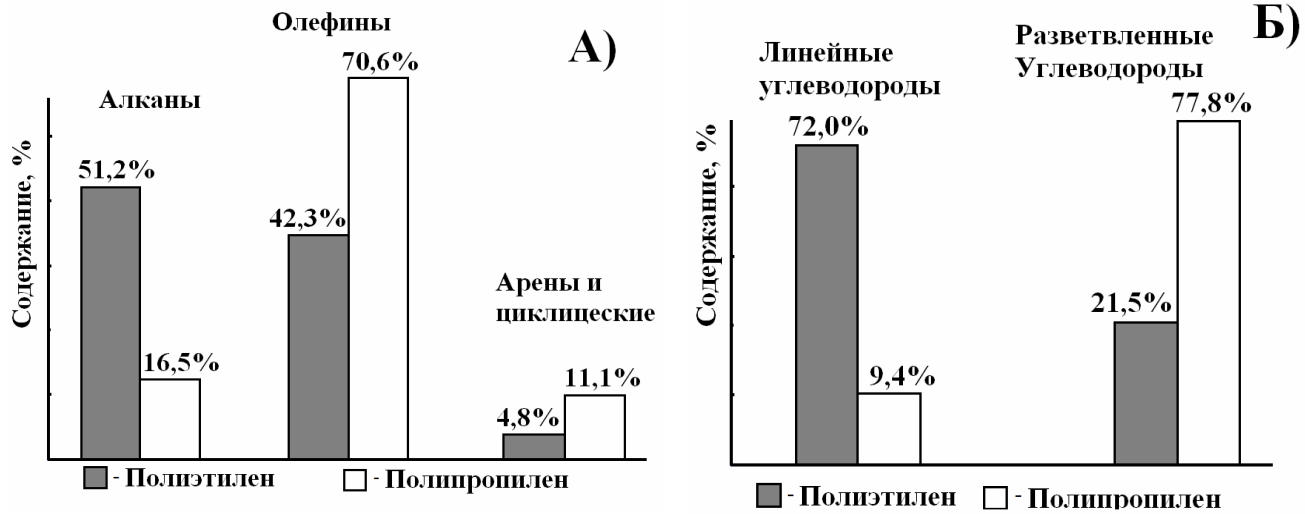


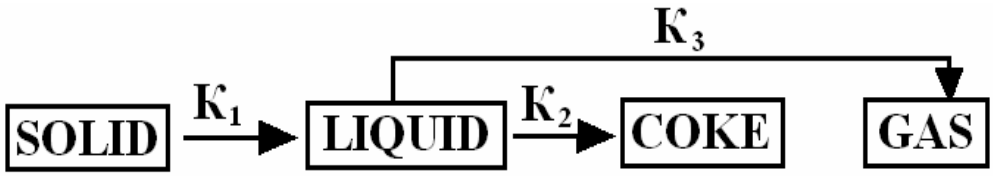
Рисунок 3. Групповой (А) и изомерный составы (Б) жидких продуктов деструкции ПЭ и ПП, полученные на установке полунепрерывного действия при температуре 430-435°С в присутствии катализатора.

На рисунке 3 приведен групповой состав жидких продуктов деструкции ПЭ и ПП, полученный на лабораторной установке полунепрерывного действия при 430-435°С, в присутствии 6,5 и 5,0 %масс катализатора, соответственно. Следует отметить, что жидкие

продукты термической деструкции ПП содержит преимущественно разветвленные углеводороды, а ПЭ – углеводороды линейного строения. Это означает, что для целевого получения бензиновых фракций предпочтительно использовать продукты разложения ПП, а для получения дизельных фракций – продукты разложения ПЭ.

В заключение в главе представлено математическое описание экспериментальных данных деструкции ПЭ, ПП и ПС, полученных методом ТГА. Термодеструкция полимера является достаточно сложным процессом, при котором протекают реакции разрыва связей, полимеризации, поликонденсации и уплотнения, образуются новые химические соединения – газообразные, жидкие и твердые.

Для количественного описания процесса термодеструкции ПЭ, ПП и ПС была предложена простейшая двухстадийная схема деструкции при следующих допущениях:



На первой стадии идет изменение фазового состояния образцов полимера (Solid→ Liquid); Вторая стадия – параллельное образование летучих продуктов (Liquid → Gas) и уплотнение и/или коксообразование (Liquid → Coke); Все три реакции имеют первый порядок по реагентам.

Таким образом, кинетическая схема, моделирующая данный процесс, выглядит так:

Solid →Liquid (I)

Liquid→ Coke (II)

Liquid → Gas (III)

Масса образца (Mass) складывается из масс присутствующих в нем исходного полимера (Solid), расплава полимера (Liquid) и коксового остатка (Coke):

$$Mass = Solid + Liquid + Coke \quad (IV)$$

Скорость химических реакций (I), (II) и (III) и убыли реакционной массы описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$d[Mass]/dt = d[G/G_0]/dt = d[Solid]/dt + d[Liquid]/dt = -k_3*[Liquid] \quad (1)$$

$$d[Solid]/dt = r_1 = -k_1*\exp(-E_1/(R*(T + 273)))*[Solid] \quad (2)$$

$$d[Coke]/dt = r_2 = k_2*\exp(-E_2/(R*(T + 273)))*[Liquid] \quad (3)$$

$$d[gas]/dt = r_3 = k_3*\exp(-E_3/(R*(T + 273)))*[Liquid] \quad (4)$$

где: r_1, r_2, r_3– скорости реакций (I, II и III); k_1, k_2 и k_3 – предэкспоненциальные множители; E_1, E_2 и E_3 – энергии активации реакций; T – температура, ^oC.

Обработка экспериментальных данных, полученных методом ТГА при высоких скоростях нагрева до заданной температуры (изотермический режим деструкции) с использованием предлагаемой математической модели, позволила вычислить основные

кинетические и активационные параметры модели данной двухстадийной схемы процесса термодеструкции (табл. 4). Экспериментальные кривые ТГА и расчетные с помощью модели для ПЭ, ПП и ПС приведены на рисунках 4–6.

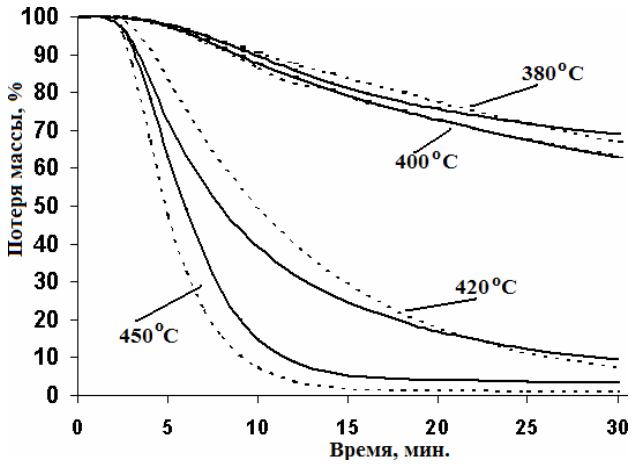


Рисунок 4. Экспериментальные (сплошные линии) и расчетные (пунктирные линии) ТГА кривых для ПЭ. Рядом с кривыми указана температура эксперимента.

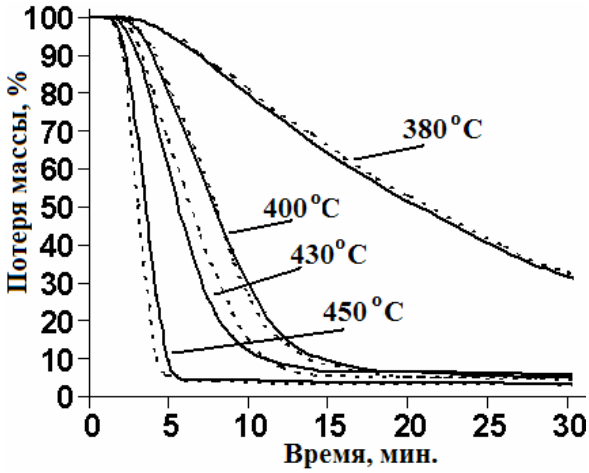


Рисунок 5. Экспериментальные (сплошные линии) и расчетные (пунктирные линии) ТГА кривых для ПП. Рядом с кривыми указана температура эксперимента.

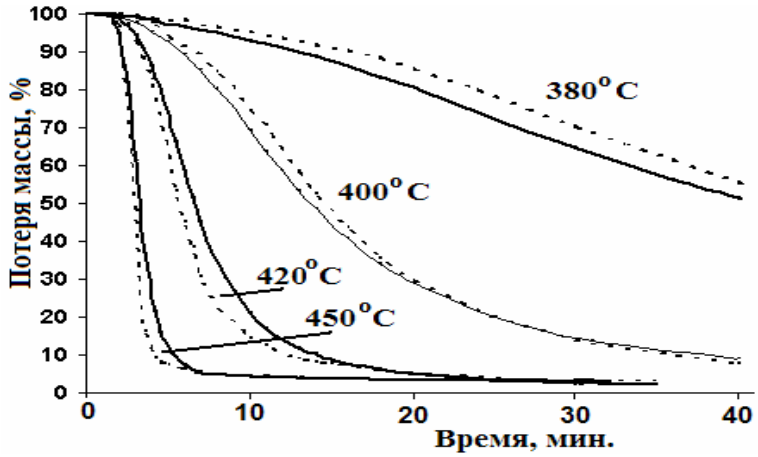


Рисунок 6. Экспериментальные (сплошные линии) и расчетные (пунктирные линии) ТГА кривых для ПС.

Следует отметить, что энергия активации первой стадии весьма мала, что согласуется с предположением, что первая стадия процесса заключается в фазовом переходе твердой массы полимера в жидкое состояние (ожижении). Энергия активации стадии образования нелетучего остатка равна нулю. Стадия образования летучих, наоборот, имеет очень высокую энергию активации. Это, по-видимому, связано с многостадийностью самого процесса образования газообразных продуктов (деполимеризация, пиролиз, испарение олигомеров и т.д.).

Таблица 4.

Расчетные параметры модели деструкции ПЭ, ПП и ПС при постоянной температуре нагрева в интервале температур 380–460°С.

Тип полимера	Параметры модели, min^{-1}	Еакт, кДж/(К*моль)	Значение константы скорости, $мин^{-1}$ (при температуре, °С)
ПЭ	K_1=EXP(12,3866-7000/T) K_2=EXP(-6,2146) K_3=EXP(29,46015-22000/T)	$E_{1акт}$ = 58,17 $E_{2акт}$ = 0 $E_{3акт}$ = 182,82	K_1(430)= 11,35 K_2(430)= 0,002 K_3(430)= 0,159
ПП	K_1=EXP(12,5439-7000/T) K_2=EXP(-5,9321) K_3=EXP(27,19059-19800/T)	$E_{1акт}$ = 58,17 $E_{2акт}$ = 0 $E_{3акт}$ = 164,54	K_1(420)= 11,51 K_2(420)= 0,003 K_3(420)= 0,251
ПС	K_1=EXP(12,6126-7000/T) K_2=EXP(-5,1727) K_3=EXP(25,7852-18300/T)	$E_{1акт}$ = 58,17 $E_{2акт}$ = 0 $E_{3акт}$ = 152,08	K_1(400)= 9,13 K_2(400)= 0,006 K_3(400)= 0,245

<u>В четвертой главе</u> представлены результаты исследования термодеструкции отходов РТИ (резина автомобильных шин и обшивок подводных лодок ВМФ РФ) и отработанного минерального моторного масла при различных условиях.

На первом этапе было исследовано влияние температуры деструкции измельченных образцов (менее 1 мм) резины автомобильных покрышек на выход и фракционный состав жидких продуктов (табл. 5).

Таблица 5.

Влияние температуры процесса деструкции РТИ на выход и на фракционный состав продуктов.

№	Т, °С	Выход, %масс.			Выход фракций, %масс.			Gy, кг/(л*час)
		Жидкие продукты	Газообразные продукты	Твердый остаток	до 180°С	180-320°С	>320°С	
1	390-400	43,0	20,0	37,0	37,3	33,7	27,5	0,065
2	415-420	48,2	12,5	39,3	38,5	35,6	24,1	0,107
3	430-435	48,5	12,9	38,6	36,8	32,4	28,6	0,121
4	445-450	46,0	15,3	38,7	29,6	32,2	36,1	0,161

Из таблицы 5 видно, что повышение температуры деструкции от 390 до 450°С слабо влияет на выход жидких продуктов деструкции, но приводит к увеличению выхода углеводородов, с температурой кипения выше 320°С (мазутная фракция) за счет снижения доли бензиновой фракции ($T_{кип.}$<180°С). При этом удельная производительность увеличивается более чем в два раза. Увеличение выхода мазутной фракции, как и в случае деструкции ПЭ, ПП и ПС, может быть объяснено, аналогичной причиной – быстрым переходом образующихся тяжелых продуктов деструкции в парообразное состояние и унос их из зоны реакции.

Жидкие продукты деструкции РТИ содержат более 65% масс. ароматических углеводородов при высоком содержании ненасыщенных соединений; а содержание серы в них варьируется от 0,7 до 1,15 %масс. в зависимости от условий деструкции.

Из полученных результатов видно, что в процессе разложения РТИ наблюдается относительно низкий выход жидких продуктов и очень низкая производительность. В связи с этим, нами были сделаны предположения о неравномерном прогреве, как самих частиц РТИ, так и реакционного объема (массы РТИ), в результате которого мелкие частицы РТИ, расположенные у обогреваемой стенки реактора, быстро прогреваясь, разлагаются на поверхности с образованием твердых коксообразных продуктов, уменьшая при этом скорость подвода тепла в объем реактора.

С целью проверки этого факта была проведена серия экспериментов по варьированию расхода инертного газа в реактор (для облегчения удаления образующихся продуктов) и размера частиц перерабатываемого материала РТИ. В качестве РТИ был взят образец резины специального назначения (легкий корпус подводной лодки) следующего размера: крошка не более 1 мм, 10*10*10 мм, 20*20*20 мм, 20*30*50 мм, и 15*20*50 мм.

Было установлено, что увеличение размера перерабатываемых частиц от 1 мм (крошка) до размера 15*20*50 мм и подача азота в реакторный узел с расходом 0,23 мл /(г РТИ*мин) позволяет увеличить выход жидких продуктов на 11% и удельную производительность установки на 25%. Этот факт можно объяснить тем, что процесс разложения РТИ протекает преимущественно на поверхности образца, а образующиеся продукты сразу же выводятся из системы потоком инертного газа, не претерпевая более глубокие превращения. Полученные результаты свидетельствуют также о том, что при реализации промышленных процессов нет никакой необходимости в глубоком измельчении изделий РТИ, затраты на которые по заниженным оценкам составляют ~1 кВт/кг РТИ.

В развитие проведенных исследований, нами было сделано предположение, что общую скорость превращения образцов РТИ лимитирует скорость подвода тепла к перерабатываемым образцам РТИ.

Можно предположить, что одним из приемов увеличения скорости подвода тепла может являться способ осуществления процесса в жидком органическом растворителе, обеспечивающим более высокие коэффициенты теплоотдачи от горячей поверхности реактора к образцу РТИ, главным образом, за счет более высокой теплопроводности жидкости – масла, в отличие от газовой фазы.

В связи с этим, в продолжение исследований, направленных на интенсификацию подвода тепла в реактор, были проведены эксперименты по разложению РТИ в среде отработанного моторного масла, являющегося таким же отходом. Использование жидкого компонента позволяет также упростить систему транспорта твердого материала РТИ в реакторное устройство.

На первом этапе были проведены эксперименты по исследованию влияния температуры деструкции индивидуального моторного масла на выход и состав продуктов разложения. Было установлено, что увеличение температуры процесса от 395 до 430^{o}C слабо влияет на выход жидких продуктов и их фракционный состав, но при этом приводит к

увеличению удельной производительности процесса более чем в два раза. Дальнейшее повышение температуры (>430^{o}C) ведет к снижению выхода жидких продуктов деструкции, увеличению выхода кокса и выхода углеводородов с температурой кипения выше 320^{o}C. Жидкие продукты деструкции преимущественно содержат предельные (53-57%) и непредельные разветвленные углеводороды (бромное число, не более 55) с содержанием серы 0,4 - 0,5 %масс.

Следует отметить, что оптимальная температура деструкции моторного минерального масла (420-430^{o}C) сопоставима с температурой деструкции РТИ (420-425^{o}C), что позволяет осуществить их совместную переработку в одном и том же температурном режиме. Поэтому далее было изучено влияние соотношения «Масло:РТИ» на выход продуктов деструкции и их фракционный состав (табл. 6).

Из таблицы 6 видно, что увеличение доли масла в смеси приводит к увеличению выхода жидкой фракции, к уменьшению выхода мазутной фракции, за счет увеличения бензиновой и дизельной фракций ($T_{к.кип.}$<320^{o}C), и практически не влияет на скорость разложения РТИ (удельную производительность процесса). Однако при промышленной реализации процесса совместная переработка РТИ с маслом позволит решить проблему подачи материала РТИ в реакторный узел.

Таблица 6.

Результаты термического разложения резины РТИ (автомобильных покрышек) в смеси с отработанным минеральным моторным маслом при температуре 420-430^{o}C.

Массовое отношение масло : РТИ	Выход продуктов, % масс.			Выход фракции, % масс.			Gy, кг/(л*час)
	Жидкие продукты	Газообразные продукты	Твердый остаток	до 180^{o}C	180-320^{o}C	>320^{o}C	
Масло	89,3	9,1	1,6	19,8	46,5	32,1	0,31
РТИ	48,2	12,5	39,3	38,5	35,6	24,1	0,19
0,5	62,4	13,6	24,0	38,6	36,4	22,6	0,20
1,0	69,4	11,5	19,1	37,5	38,5	21,6	0,22
2,0	72,8	9,3	18,9	47,8	42,7	10,8	0,20

Несмотря на полученные положительные результаты, видно, что удельная производительность установки деструкции РТИ в среде жидкого растворителя все же далека от промышленно приемлемого значения, и при промышленной реализации процесса потребуется использование реакторных устройств очень большого объема. В связи с этим, в развитие полученных результатов, для интенсификации процесса подвода тепла к поверхности твердых части РТИ, нами была проведена серия экспериментов по разложению РТИ при непосредственном прямом контакте горячего теплоагента с поверхностью твердых образцов РТИ.

Для этого был сконструирован реактор, в котором подвод тепла в зону реакции осуществлялся с помощью перегретого газообразного теплоносителя. В качестве теплоносителя использовали перегретый водяной пар. Реактор представлял собой

вертикальную колонку, в который загружали крошку РТИ, а в нижнюю часть подавали перегретый пар.

На первом этапе исследований была определена оптимальная температура пара, при которой достигались требуемая температура в реакторе (выше ТНИД) и приемлемая производительность процесса. После этого при оптимальной температуре (540-560°С) была выполнена серия экспериментов с варьированием расхода пара. Результаты данной серии экспериментов приведены в таблицах 7 и 8.

Результаты серии экспериментов по деструкции РТИ показали, что проведение процесса деструкции путем прямого нагрева материала РТИ перегретым водяным паром позволяет резко, почти в 3 раза увеличить удельную производительность процесса.

Таблица 7.

Влияние расхода перегретого пара на выход продуктов и производительность. Температура пара 540-560°С.

№	Расход пара, г/мин на 100 г сырья	Выход продуктов, %масс.			Температура в реакторе, °С	Gy кг/(л*час)
		Жидкие продукты	Газообразные продукты	Твердый остаток		
1	–	48,2	12,5	39,3	420-450	0,19
2	1,5	47,3	10,0	42,7	420-455	0,24
3	2,4	47,9	10,8	41,3	420-460	0,38
4	3,8	49,1	11,0	39,9	420-465	0,54

Расход пара и его температура практически не влияют на выход жидких продуктов деструкции, но с ростом, как температуры, так и расхода пара наблюдается увеличение выхода углеводородов мазутной фракции с 37 до 73%. Этот факт может быть объяснен эффектом уноса тяжелых продуктов с перегретым паром. Однако, как нами было установлено ранее (на примере деструкции ПЭ, ПП и ПС), увеличение выхода углеводородов бензиновой и дизельной фракций (за счет снижение выхода мазутной фракции) может быть достигнуто путем установки в верхней части реактора холодильника – конденсатора (см. рис.2), обеспечивающего возврат основной массы тяжелых углеводородов в реактор.

Таблица 8.

Влияние расхода перегретого пара на фракционный состав жидких продуктов.

№	Расход пара, г/мин на 100 г РТИ	Выход фракции, %масс.			Потери, % масс.
		до 180°С	190-320°С	>320°С	
1	–	19,7	40,5	37,0	2,8
2	1,5	13,8	17,0	67,2	2,0
3	2,4	12,3	18,6	68,0	1,1
4	3,8	9,5	15,5	73,2	1,8

В заключение следует отметить, что ассортимент РТИ очень широк, и условия термодеструкции, выход жидких продуктов деструкции и их состав, будут зависеть от химической природы полимера, количества и типа наполнителей. Нами было установлено,

что оптимальная температура деструкции материалов, в состав которых входят сополимеры стирола и α-метилстирола составляет 420-440°С, а для РТИ на основе полидиенов (изопреновый каучук) – 360-380°С. Жидкие продукты деструкции РТИ на основе изопренового каучука (выход 65%) содержат преимущественно алифатические предельные и непредельные соединения (до 95 %масс.).

<u>В пятой главе</u> представлены результаты поиска способов доведения жидких и твердых продуктов переработки ПЭ, ПП, ПС и РТИ, до качества товарных продуктов, отвечающих требованиям ГОСТ и ТУ: бензин, дизтопливо, мазут и др. В качестве основных методов были выбраны разгонка жидких продуктов на фракции (фракционирование), гидрирование, гидрообессеривание, окислительная деструкция.

Установлено, что путем простого фракционирования жидких продуктов деструкции РТИ, в качестве готового продукта могут быть получены: печное топливо (ГОСТ 10585–99) и топочный мазут марок М40 и М100 (ГОСТ 19433) с выходом 72 и 57%масс., соответственно.

Гидрообессеривание жидких углеводородов, полученных при деструкции материалов РТИ и отработанных минеральных моторных масел, проводили при температуре 320-340°С, при давлении водорода 35-40 ат, в избытке водорода (80 $м^3$ на 1 кг сырья). В качестве катализатора использовали промышленный катализатор ТК-554 фирмы «Haldor Topsoe» состава, % масс.: CoO - 20-28, MoO_3 - 14-22, Al_2O_3 - 50-66.

Результаты гидрообесеривания жидких продуктов деструкции РТИ и их фракций приведены в таблице 9.

Таблица 9.

Сравнительные характеристики гидрогенизата жидких продуктов деструкции РТИ и последующее разделение их на фракции.

Фракция	Выход %,масс.	Показатели качества исходного продукта		Показатели качества гидрогенизата		Показатель ГОСТ, сера, %масс.
		Сера, %масс.	ИЧ	Сера, %масс.	ИЧ	
Жидкие продукты	100,0	1,24	245	0,07	33	-
н.к.-180°С	25,4	1,15	214	0,04	45	0,05
180-320°С	35,5	1,01	155	0,06	23	0,2
>320°С	37,5	0,96	115	0,10	21	0,5

Из полученных данных следует, что гидрообессеривание фракции жидких продуктов деструкции РТИ с температурой н.к. – 180°С, позволяет снизить содержание серы до 0,04 %масс. и йодное число до 45, при содержании ароматических углеводородов 67 %масс. из которых более 95% представляют собой неконденсированные ароматические замещенные углеводороды. Полученный продукт соответствует основному показателю ГОСТ на бензин, но в связи с высоким содержанием ароматических соединений, позволяет использовать его только лишь в качестве компонента бензина при компаундировании.

Продукты гидрообессеривания фракции 180-320^{o}C не удовлетворяют показателям ГОСТ на дизельное топливо, т.к. имеет высокое йодное число - 23 (по ГОСТ не более 5) и содержит до 65 %масс. ароматических соединений (по ГОСТ не более 11%).

Продукты гидрообессеривания фракции $T_{кип.}$>320^{o}C полностью удовлетворяют требованиям ГОСТ на мазут марок М100 и М40.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что самым простым методом переработки жидких продуктов разложения РТИ является метод, который включает в себя разделение полученных жидких продуктов разложения РТИ на фракцию, выкипающую до 180-200^{o}C, с последующим гидрооблагораживанием ее до компонентов бензина, и кубовый остаток, представляющий собой печное топливо и/или топочный мазут.

Гидрирование жидких углеводородов, полученных при деструкции ПЭ, ПП и ПС, проводили при температуре 220-240^{o}C, давлении водорода 15-20 ат, в избытке водорода (40 м^{3} на 1 кг сырья) в присутствии промышленного никель-хромового катализатора (48%масс. Ni, нанесенного на окись хрома).

Переработка ПЭ и ПП методом термической деструкции с последующим гидрированием и фракционированием жидкого продукта дает возможность получать компоненты бензиновых и дизельных топливных фракций, не содержащих соединений серы, отвечающие основным требованиям ГОСТ на бензин и дизельное топливо. Следует также отметить, что гидрирование бензиновой и дизельной фракция жидких продуктов термокаталитической переработки ПЭ и ПП (катализатор «Р-14») позволяет получать бензины с повышенным октановым числом (60-75), и дизельную фракцию, отвечающие основным показателям ГОСТ Р 51105-97 и ГОСТ Р 52703-2007, соответственно.

Жидкие продукты разложения ПС после стадии гидрирования, в отличие от жидкого гидрогенизата ПЭ и ПП, содержат преимущественно насыщенные ароматические соединения (более 97 %масс.). Этот продукт после стадии дополнительного фракционирования целесообразно использовать в качестве компонентов растворителей или в качестве добавок при компаундировании высокооктановых моторных топлив.

Термообработка (коксование) твердых продуктов деструкции РТИ-углеродсодержащего остатка, (состава, %масс.: углерод – 85-90, зола – 10-15) при 850-900^{o}C без доступа кислорода приводит к получению кокса, который согласно литературным данным может быть использован в следующих направлениях: технический углерод, используемый в качестве наполнителя при составлении резиновых смесей в различных рецептурах резин; в производстве пластмассы и в лакокрасочной промышленности; компонент угольных шихт для получения доменного кокса удовлетворительного качества; добавка к топливу (углю) для сжигания в котельных; в качестве топливной добавки к углю при выплавке стали в конвертере на стадии предварительного нагрева лома; в качестве адсорбента органических соединений.

Экспериментально установлено, что использование твердого остатка деструкции РТИ в качестве добавки (15%) к гудрону в процессе окисления гудрона с получением битумов различных марок (БНД 60/90, БНД 130/200, БНД 90/130 и БНД 40/60 по ГОСТ 22245-76) приводит к увеличению удельной производительности процесса окисления в 1,3 раз.

ВЫВОДЫ.

1. Проведено комплексное исследование процессов термической и термокаталитической деструкции самых распространенных отходов полимерных материалов (ПЭ, ПП, ПС и др.) и РТИ с одновременным детальным анализом состава образующихся продуктов.

2. С учетом результатов ТГА найдены оптимальные условия и аппаратурное оформление процессов термической деструкции отходов ПЭ, ПП и ПС, обеспечивающие 90-95%-ный выход жидких углеводородов.

3. Найден новый эффективный катализатор (оксиды хрома – III и VI/Al_2O_3) для переработки отходов полимерных материалов на основе ПЭ, ПП и ПС в жидкие углеводороды, представляющий собой отработанный катализатор дегидрирования изобутана в изобутилен (отход производства). Использование этого катализатора ускоряет процесс деструкции в 1.5–1.7 раза и приводит к получению жидких фракций с повышенным содержанием углеводородов разветвленной структуры, составляющих основу высококачественного моторного топлива.

4. Найдены оптимальные условия осуществления процесса термической деструкции как индивидуальных РТИ, так их смесей с отработанными маслами, в жидкие углеводороды. Выявлено, что лимитирующей стадией процесса является скорость подвода тепла к перерабатываемому материалу РТИ, при этом максимальная производительность процесса достигается при прямом контакте горячего газообразного теплоносителя с РТИ.

5. Установлено, что для переработки отходов РТИ в жидкие углеводороды нет необходимости в глубоком измельчении РТИ, и на переработку могут быть направлены как целые изделия (шины), так и достаточно крупные их куски. Это позволяет снизить эксплуатационные расходы промышленной переработки.

6. Показана принципиальная возможность использования традиционных методов и катализаторов гидроочистки и гидрообессеривания для доведения жидких продуктов деструкции до качества моторного топлива, отвечающих требованиям ГОСТ.

7. Показано, что добавка углеродсодержащего остатка деструкции РТИ в количестве до 10 %масс. в процессе окисления гудронов до битума, значительно ускоряет процесс получения битумов различных марок.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ.

1. Korneev, I. Method for complex processing of polymeric wastes into fuel fractions // I. Korneev, R. Kozlovskiy, Y. Suchkov, V. Shvets, I. Danilov, S. Himskiy // Book of abstracts of XVIII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-18, Malta, September 29 – October 3, -2008.- Malta, PP-V-7, P. 469-470.

2. Korneev, I. Method for complex processing of polymeric wastes into fuel fractions / I. Korneev, R. Kozlovskiy, Y. Suchkov, V. Shvets, I. Danilov // Book of abstracts of IXX International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-19, Vienna, September 5 – 9, -2010.- Vienna, PP-III-30, P. 494-495.

3. Корнеев И.С., Хлопов Д.С., Сучков Ю.П., Щвец В.Ф., Козловский Р.А., Юхнов Н.М., Данилов И.В., Стребков Ю.С. Термическая и термокаталитическая переработка отходов полиолефинов полимерных материалов в моторное топливо. // Химическая промышленность сегодня, № 6, 2010, с. 19-29.

4. Получение топливных углеводородных фракций термокаталитической деструкцией полимерных отходов / Корнеев И.С., Козловский Р.А., Швец В.Ф.// Тезисы докладов Всероссийской конференции «Молодые ученные и инновационные химические технологии – 2007», Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 24 мая 2007,- Москва, С. 25-27.

5. Получение моторного топлива из отходов полимеров / Корнеев И.С., Козловский Р.А., Швец В.Ф., Сучков Ю.П., Костин А.М.// Успехи химии и химической технологии, Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, т.XXII, №6,- Москва, С. 44-49.

6. Заявка на патент PCT WO2008141655. A process of conversion of waste polymeric materials into hydrocarbon fractions // Korneev I.S., Kozlovskiy R.A., Danilov I.V., patented 27.11.2008.

7. Заявка на патент РФ RU2011113391. Способ термоокислительной деструкции тяжелых нефтяных остатков // Корнеев И.С., Демьянов С.В., Гольдберг Ю.М., Швец В.Ф., Ермаков А.Н., Луганский А.И., Ханикян В.Л., Козловский Р.А., приоритет от 07.04.2011.