

УДК.678.053.2

Ж.К. Каирбеков, Е.А. Аубакиров, Ж.Х. Ташмухамбетова, К. Бурханбеков

Научно-исследовательский институт Новых химических технологий и материалов, Казахстан, г. Алматы
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: miral.64@mail.ru

Углеводородный состав продуктов каталитической переработки отходов пластмасс

В работе представлены результаты анализа углеводородного состава продуктов каталитической переработки отходов пластмасс методом ИК-спектроскопии. Установлены оптимальные условия проведения процесса гидрогенизации с получением жидкого продукта, обогащенного ароматическими, парафиново-нафтеновыми и ненасыщенными углеводородами. Определены основные характеристики дистиллятов, полученных гидрогенизацией пластмасс, такие, как, плотность, показатель преломления, йодное число, температуры застывания, помутнения, фильтрации, содержание серы, фракционный и групповой углеводородный состав.

Ключевые слова: гидрогенизация, пластмасса, отходы, утилизация, катализ, дистилляция, крекинг.

J.K. Kairbekov, E.A. Aubakirov, Z.H. Tashmuhambetova, K.E. Burkhanbekov

Hydrocarbon composition products of the catalytic recycling plastics waste

The paper represents the IR spectroscopy results of the hydrocarbon composition of products, which is obtained from catalytic processing of plastic wastes. The optimal conditions for the hydrogenation with of obtaining liquid are identified. These liquid products are enriched with aromatics, paraffinic- naphthenic and unsaturated hydrocarbons. The main characteristics of the distillates received by hydrogenation of plastics (as density, refractive index, iodine number, pour point, cloud point, filtering, sulfur content, fractional and composition of the hydrocarbon group).

Key words: hydrogenation, plastic, waste, utilization, catalysis, distillation, cracking.

Ж.Қ. Қайырбеков, Е.А. Аубакиров, Ж.Х. Ташмұхамбетова, Қ.Е. Бұрханбеков

Пластмасса қалдықтарын катализдік өндегенде алынған өнімдердің көмірсутекті құрамы

Жұмыста пластмасса қалдықтарын катализдік өндегенде алынған өнімдердің көмірсутектік құрамы ИК-спектроскопия әдісімен анықталған нәтижелері берілген. Ароматты, парафинді-нафтенді, қанықпаған көмірсутектермен байытылған сұйық өнімдерді алудың гидрогендеу процесін жүргізудің оптималды жағдайы анықталған. Пластмассаны гидрогендеу арқылы алынған дистилляттардың негізгі сипаттамалары тығыздығы, сыну көрсеткіші, иодтық саны, қату, лайлану, сүзілу температуралары, күкірт мөлшері, фракциялық және топтық көмірсутектік құрамы анықталды.

Түйінді сөздер: гидрогенизация, пластмасса, қалдықтар, утилизация, катализ, дистилляция, крекинг.

Введение

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. В настоящее время проблема переработки

отходов полимерных материалов обретает актуальное значение не только с позиций охраны окружающей среды, но и связана с тем, что полимерные отходы становятся мощным сырьевым и энергетическим ресурсом. Использование отходов полимеров позволяет существенно экономить первичное сырье (прежде всего нефть) и электроэнергию [1-4].

Перспективным направлением в этой области является поиск новых катализаторов и разработка новых технологий переработки отходов

пластмасс в углеводородные фракции, которые после соответствующей обработки могут быть использованы в качестве высококачественного моторного топлива.

В работе представлены экспериментальные данные по каталитической переработке пластмассовых отходов методом каталитической гидрогенизации. В качестве сырья были использованы измельченные до состояния 0,6-1,0 мм полимерные материалы на основе полипропилена, поливинилхлорида и полистирола. В качестве катализатора процесса использовали природный предварительно термообработанный цеолит. Источником водорода и связующим компонентом для сырья и катализатора послужил пастообразователь на основе тяжелого остатка дистилляции нефти месторождения «Кумколь», с температурой начала кипения выше 500°C.

Эксперимент

Эксперимент проводили на установке периодического действия под давлением от 0,4-0,5 до 1,8-2,9 МПа и температуре 150-450°C в режиме непрерывного перемешивания.

Основная часть установки представлена металлическим реактором из нержавеющей стали X18H10T типа «утка» объемом 0,25 дм³. Термообогрев реактора осуществляли при помощи нагревателя переменного тока, регулируемого трансформатором и амперметром. Контроль температуры во внутренней части реактора осуществляли хромель-копель термопарой, регистрацию показаний осуществляли на приборе КСП-4, шкала ленты которого была откалибрована по температурам кипения воды (100°C), плавления олова (232°C), свинца (327°C) и цинка (427°C). Для создания давления в процессе гидрогенизации применяли аргон, изменение давления в системе фиксировали при помощи манометра.

Смесь измельченных до состояния крошки полимерных материалов (пластмасс), катализатора и пастообразователя, нагретую до 70-80°C, загружали в реактор, затем проверяли его на герметичность, продували аргоном, задавали давление 0,4-0,5 МПа, включали обогревательное устройство. В процессе гидрогенизации с помощью манометра фиксировали изменение давления, обусловленное увеличением температуры, газоотделением и присутствием летучих компо-

нентов. После опыта выключали обогрев реактора и охлаждали систему до комнатной температуры. Образовавшийся в процессе газ собирали в газометр с насыщенным солевым раствором. Количество образовавшегося газа определяли по разности давлений.

Образцы дистиллятов гидрогенизации пластмасс были исследованы методом ИКС на VERTEX 70 – полностью цифровом Фурье-ИК спектрометре фирмы BRUKER при частотах 7500–400 см⁻¹. Кристаллические образцы были приготовлены в виде таблеток с бромидом калия.

Определение температур помутнения, застывания и фильтрации дистиллятов гидрогенизации пластмасс проводили на аппарате ИНПН «КРИСТАЛЛ» согласно стандарту ISO 9001.

Определение серы в составе дистиллятов гидрогенизации пластмасс производили по ГОСТ Р 51947-2002, ASTM D 4294-98 на аппарате Спектроскан S.

Йодное число, плотность, показатели преломления определяли по стандартной методике.

Определение фракционного состава дистиллятов гидрогенизации пластмасс проводили на аппарате АРН-ЛАБ-02, предназначенном для определения состава нефтяных фракций, согласно ГОСТ 2177-99, ISO 3405, ASTM D 86.

Групповой состав углеводородов определяли на хроматографе Хроматэк Кристалл-5000.2. Определение по бензину проводили согласно ГОСТ 52714 в капиллярной колонке НР-1-100; 0,25х0,5мм., по дизтопливу согласно ГОСТ ASTM 2887 в капиллярной колонке CPSil 5сВ.

Результаты и обсуждение

ИКС-анализ жидких продуктов гидрогенизации пластмасс. Жидкие продукты гидрогенизации отходов пластмасс анализировали при помощи метода ИКС (рисунок 1-3). Приведены данные анализа трех фракций жидкого продукта гидрогенизации, полученных в интервале температур 80-320°C.

Как видно из приведенных спектров в жидком продукте присутствуют полосы колебаний – CH₃ группы в области частот 2956,41 см⁻¹, 2955,68 см⁻¹, -CH₂ группы в области частот 2854,23 см⁻¹, 2853,86 см⁻¹ и маятниковых деформационных колебаний -CH₂ группы в области частот 721,70 см⁻¹, 721,96 см⁻¹, характерные для парафино-нафтенных углеводородов.

Содержание ароматических углеводородов подтверждается слабыми ассиметричными деформационными колебаниями $-\text{CH}_3$ группы в области частот $1465,34\text{ см}^{-1}$, $1457,54\text{ см}^{-1}$, характерными для производных алкилбензолов, симметричными деформационными колебаниями $-\text{CH}_3$ группы в области частот $1377,64\text{ см}^{-1}$, $1377,38\text{ см}^{-1}$, характерными для производных метилбензола, колебаниями $-\text{CH}$ группы ароматического кольца в области частот $1607,23\text{ см}^{-1}$, $1602,18\text{ см}^{-1}$, колебаниями 1,2,4; 1,3- замещенных производных бензола в области частот $965,40\text{ см}^{-1}$, $965,25\text{ см}^{-1}$, $909,06\text{ см}^{-1}$, $744,81\text{ см}^{-1}$, $874,39\text{ см}^{-1}$, $811,77\text{ см}^{-1}$, $807,18\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о незначительном присутствии ароматических углеводородов в жидком продукте гидрогенизации пластмасс.

Путем сравнения инфракрасных спектров фракций, отогнанных в интервале температур начала и конца кипения $80\text{--}180^\circ\text{C}$ (фракция 1; рисунок 1), $180\text{--}250^\circ\text{C}$ (фракция 2; рисунок 2) и $250\text{--}320^\circ\text{C}$ (фракция 3; рисунок 3) было установлено присутствие большого количества парафиново-нафтеновых углеводородов во фракциях 1 и 2. В дистиллятах, кипящих в интервале $250\text{--}320^\circ\text{C}$, установлена вероятность присутствия ароматических углеводородов, сопряженных с парафиновыми цепочками.

Данные анализа жидких продуктов гидрогенизации отходов пластмасс методом ИКС в разрезе интенсивности полос поглощения по различным видам связи приведены в таблице 1.

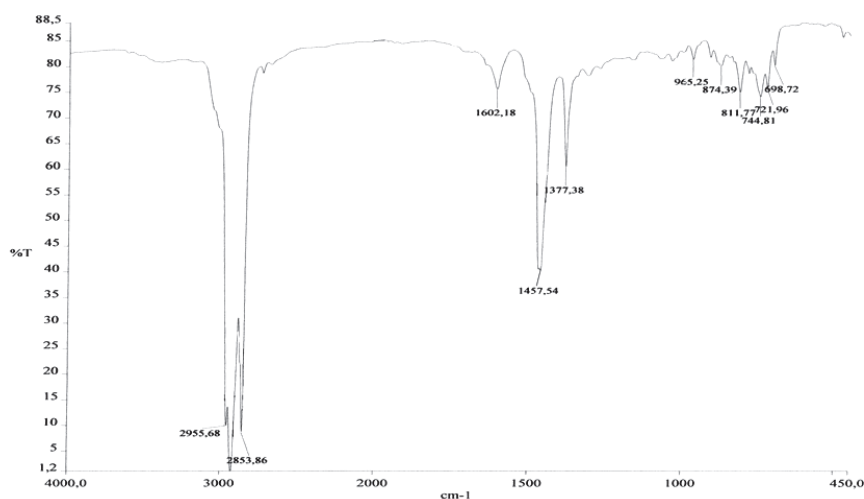


Рисунок 1 – ИК-спектр жидких продуктов гидрогенизации отходов пластмасс

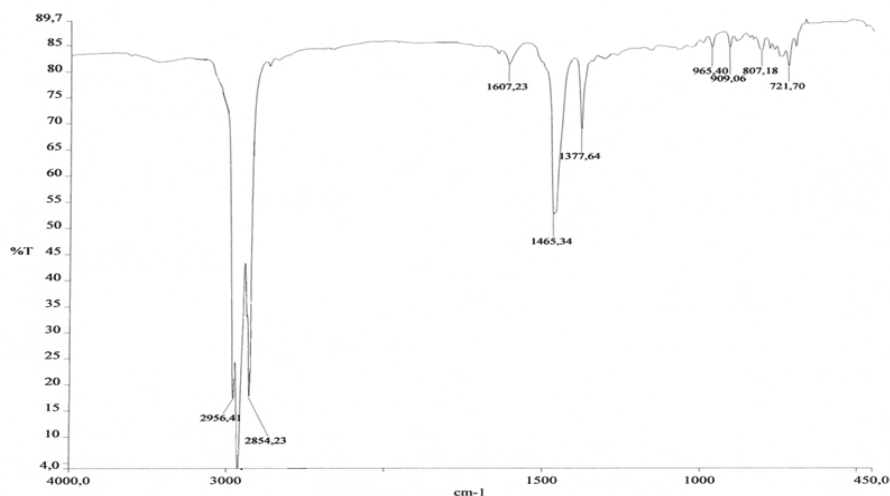


Рисунок 2 – ИК-спектр жидких продуктов гидрогенизации отходов пластмасс (Фракция №2, T= 180-250°C)

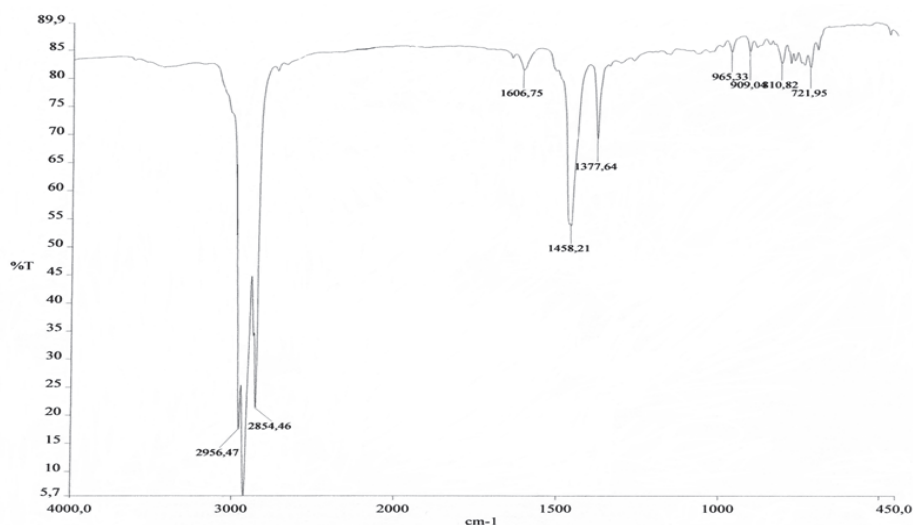


Рисунок 3 – ИК-спектр жидких продуктов гидрогенизации отходов пластмасс
(Фракция №3, T= 250-320°C)

Таблица 1 – Сводные данные по группам связей, присутствующих в составе жидких фракций, полученных из пластмасс

Группа связи	Интенсивность полос поглощения	Интервалы полос поглощения
(-CH ₃)	ν_c	2900-3000 см ⁻¹
(-CH ₂)	ν_c	2854,23 см ⁻¹ , 2853,86 см ⁻¹ , 721,70 см ⁻¹ , 721,96 см ⁻¹
(-CH ₃) _{ас}	$\nu_{сл}$	1465,34 см ⁻¹ , 1457,54 см ⁻¹
(CH ₃) _с	$\nu_{сл}$	1377,64 см ⁻¹ , 1377,38 см ⁻¹
(-CH) _{ар}	$\nu_{ср}$	1607,23 см ⁻¹ , 1602,18 см ⁻¹
(-CH) _{ар}	$\delta_{ср}$	965,40 см ⁻¹ , 965,25 см ⁻¹ , 909,06 см ⁻¹
1,2,4; 1,3- замещенные (-CH) _{ар}	$\nu_{сл}$	744,81 см ⁻¹ , 874,39 см ⁻¹ , 811,77 см ⁻¹ , 807,18 см ⁻¹

Анализ состава жидких фракций, полученных из пластмасс. Гидрогенизаты, полученные путем переработки отходов пластмасс, представляют собой сложную смесь углеводородов. Определение их индивидуального и группового углеводородного состава могут предоставить дополнительные сведения о направлениях применения каталитических гидрогенизационных процессов. Групповой углеводородный состав дистиллятов, полученных путем гидрогенизационной переработки пластмасс приведен в таблице 2.

Как следует из результатов проведенного ис-

следования групповой углеводородный состав искусственного топлива, полученного путем гидрогенизации пластмасс на исследуемых катализаторах, в большей степени представлен ароматическими и парафиново-нафтеновыми углеводородами. Отмечено достаточно высокое содержание и ненасыщенных углеводородов. Наблюдаемое снижение йодного числа с повышением температуры кипения фракций обусловлено уменьшением содержания ненасыщенных углеводородов, вследствие их неустойчивости к высоким температурам.

Таблица 2 – Характеристика дистиллятов, полученных гидрогенизацией пластмасс

Показатели	Дистилляты		
	80-180°C	180-250°C	250-320°C
1	2	3	4
Плотность при 20°C, кг/м ³	760,6	867,6	910,2
Показатель преломления, n_{20}^d	1,4340	1,4720	1,4740
Йодное число, г I ₂ /100г топлива	85	58	20
Общее содержание серы, %	0,320	0,512	0,560
Температура застывания, °C	–	-26,8	-6,3
Температура помутнения, °C	–	-0,03	+8,2
Температура фильтрации, °C	–	-13,6	+6,1
Фракционный состав, °C:			
начало кипения (н.к.)	60,0	180,0	250,0
50%	151,0	205,0	293,0
конец кипения (к.к.)	180,0	250,0	320,0
Групповой состав углеводородов, масс. %:			
ненасыщенные	20	16	10
ароматические	56	25	28
парафиново-нафтеновые	23	45	42

С повышением температуры кипения возрастают такие показатели, как плотность и показатель преломления дистиллятов гидрогенизации пластмасс. Это объясняется тем, что с повышением температуры кипения дистиллятов больше вероятность присутствия в нем тяжелых углеводородов и смолистых веществ.

Отмечено значительное содержание серы во всех фракциях жидкого дистиллята, которое составило 0,320, 0,512, 0,560 мас.%, соответственно, что требует дополнительной доочистки полученных топлив.

По групповому составу полученное гидрогенизацией отходов пластмасс топливо с температурой кипения в интервале 80-180°C обогащено

ароматикой (56%) и содержит 20% ненасыщенных углеводородов, 23 % составляют парафиново-нафтеновые углеводороды.

Заключение

Таким образом, на основании проведенных исследований следует вывод о том, что полученные из отходов пластмасс легкокипящие топливные дистилляты (80-180°C) из-за высокого содержания ароматических и непредельных углеводородов могут быть предложены в качестве высокооктановой добавки к автомобильным бензинам, удовлетворяющим требованиям ГОСТ, но только после дополнительной очистки от серосодержащих компонентов.

Литература

1 Клинков А.С., Беляев П.С., Соколов М.В. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов. Учебное пособие для вузов. – Тамбов: Издательство ТГТУ, 2005. 766 с.

- 2 Пономарева В.Т., Лихачева Н.Н., Ткачик З.А. Использование пластмассовых отходов за рубежом // Пластические массы. – 2002. – № 5. – С. 44 – 48.
- 3 Корнеев И.С., Хлопов Д.С., Сучков Ю.П., Швец 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, 2010. – № 6. – С. 19-29.
- 4 Сериков Е.Б., Аубакиров Е.А., Ташмухамбетова Ж.Х. Ресурсосберегающие технологии получения моторных топлив // Сб. трудов III международной научно-практ. конф. молодых ученых, посвященной году химии «Актуальные проблемы науки и техники». – Уфа: Нефтегазовое дело (УГНТУ), 2011.-Т.1. – С. 203-204.

References

- 1 Klinkov A.S., Belyaev P.S., Sokolov M.V. Utilization and secondary recycling of polymeric materials. [Utilizaciya i vtorichnaya pererabotka polimernykh materialov]. Tambov: TSTU, 2005. 766 p.
- 2 Ponomareva V.T., Likhacheva N.N., Tkachik Z.A. Using of plastic wastes abroad. [Ispolzovanie plastmassovykh otkhodov za rubezhom]. *Plasticheskie massy – Plastics*. 2002, no 5. P. 44 - 48.
- 3 Korneev I.S., Khlopov D.S., Suchkov Y.P., Shvets V.F., Kozlovski R.A., Yuhnov N.M., Danilov I.V., Strebkov Y.S. Thermal and thermocatalytic processing of polyolefin wastes of polymer materials into motor fuel. [Termicheskaya i termokataliticheskaya pererabotka otkhodov poliolefinov polimernykh materialov v motornoe toplivo]. *Khimicheskaya promyshlennost segodnya – Chemical industry today*, 2010, no 6. p. 19-29.
- 4 Serikov E.B., Aubakirov E.A., Tashmukhambetova Zh.Kh. Resource-saving technologies for producing motor fuels. [Resursosberegayushie tekhnologii polucheniya motornykh topliv]. Proc. of III International scientific-practical conference of young scientists dedicated to the Year of Chemistry “Actual problems of science and technology.” Ufa: Oil and Gas Business (USOTU) 2011. / P. 203-204.