

ЭФФЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

А.А. Исаков

Национальный политехнический университет Армении

Освещены результаты исследований термического разложения (пиролиза) органических промышленных и бытовых отходов, содержащих резиновые и пластмассовые изделия, с целью получения качественного моторного топлива с высокими октановыми числами, что обусловлено большим содержанием ароматических углеводородов. Решение данной задачи возможно путем совершенствования процесса пиролиза и применения катализаторов с высокими изомеризирующими способностями, учитывая тот факт, что углеводороды изостроения повышают октановое число топлива. В качестве катализаторов процесса был использован цеолит Ноемберянского месторождения Республики Армения. Установлены закономерности превращения ароматических соединений на цеолитных катализаторах.

В результате переработки смеси отходов высокомолекулярных соединений получены жидкие продукты, которые были разделены на фракции с различными температурами кипения. Кубовый остаток, полученный при перегонке, далее возвращался в цикл и использовался в качестве пастообразователя. Выделяющийся в процессе горючий газ также был задействован в производственном цикле для обеспечения теплового режима пиролиза. Образующийся в качестве побочного продукта пироуглерод с содержанием цеолитов предлагается использовать как добавки в асфальтовую смесь или в качестве адсорбента.

Внедрение подобной технологии, наряду с получением жидкого горючего, решает ряд других, не менее важных задач, таких как утилизация и повторное использование муниципальных отходов, период естественной биодеструкции которых достаточно велик вследствие их состава. Данная технология может быть использована при альтернативном получении сырья для основного органического и нефтехимического синтеза. Экологическая характеристика процесса также удовлетворительна, так как стоки и газовые выбросы практически отсутствуют, а образующиеся твердые остатки могут быть использованы повторно.

Ключевые слова: утилизация отходов, изношенные автошины, переработка пластмасс, моторное топливо, каталитический крекинг, цеолитные катализаторы.

Введение. На сегодняшний день каталитический пиролиз является одним из наиболее эффективных способов утилизации отходов высокомолекулярных соединений (ВМС), что позволяет одновременно решать проблемы вторичного их использования и охраны окружающей среды.

Процессы термического крекинга и пиролиза углеводородов осуществляются в отсутствие катализаторов при повышенной температуре. В сущности, крекинг и пиролиз - это один и тот же процесс гомолитического расщепления связей с образованием свободных радикалов.

Термодинамика процессов термодеструкции показывает, что термический крекинг, например, высших парафинов с получением жидких олефинов происходит в интервале 480...550°C, а пиролиз низших парафинов до углеводородных газов с высокой долей непредельных соединений – в интервале 650...850°C. Свободно-радикальное расщепление, как и все реакции деструкции, - это эндотермический процесс, протекающий с увеличением объема. Направление и глубина расщепления определяются температурой реакции, которая выбирается исходя из строения и состава углеводородного сырья и ожидаемых продуктов реакции [1,2].

Наряду с этим одним из важнейших процессов, обеспечивающих получение "экологически чистых" высокооктановых моторных топлив, является каталитический риформинг, при котором

возможно получать смеси, содержащие порядка 60% мас. ароматических углеводородов. Путем совершенствования процесса риформинга и применения катализаторов с высокими изомеризирующими способностями можно получить высококачественные топлива, так как углеводороды изостроения повышают октановое число бензинов. С повышением температуры количество изомеров в катализате значительно снижается за счет преобладания реакций, приводящих к образованию ароматических углеводородов и газообразных продуктов конверсии n-алканов, что является предпосылкой для проведения процесса при меньших температурах и использования эффективных катализаторов. Закономерности конверсии на цеолитных катализаторах исследованы несколькими методами и практически одинаковы [3,4].

Установлено, что преимущество цеолитсодержащего катализатора заключается в высокой изомеризирующей способности по сравнению с алюмоплатинорениевым катализатором, что позволяет получать высококачественное моторное топливо из парафиновых углеводородов и низкооктановых углеводородных фракций. В то же время в процессе риформинга на цеолитных катализаторах снижается вклад гидрокрекинга, приводящего к образованию легких углеводородов C₁-C₃. Выявлено, что риформинг низкооктанового сырья на исследованных катализаторах при температуре 400 °С, атмосферном давлении и без подачи водородсодержащего газа извне является перспективным способом производства “экологически чистых” реформулированных бензинов по упрощенной технологической схеме с меньшими энергозатратами процесса [4].

Постановка задачи и цель исследования. Целью работы является исследование термокаталитического пиролиза твердых муниципальных отходов, в том числе изношенных автопокрышек и пластмассовых отходов, для получения жидких моторных топлив.

В данной статье представлены полученные нами экспериментальные данные по каталитическому пиролизу отходов с содержанием пластмасс и резины в присутствии цеолитных катализаторов, при котором протекают процессы, подобные риформингу, что, в свою очередь, приводит к образованию значительного количества ароматических компонентов. Основными продуктами процесса являются жидкие продукты, используемые как топливо или топливная добавка. Также образуются газы, используемые для дожигаания, и твердый остаток, используемый как добавка в асфальтобетонную смесь в дорожном строительстве или как адсорбент.

Методика эксперимента. Экспериментальные данные получены на лабораторной установке периодического действия, описанной ранее [5].

Эксперимент проводили при атмосферном давлении в интервале температур 300...500 °С. Продолжительность опытов составляла 60 мин. Соотношение перемолотых отходов:катализатор варьировали от 1:0,1 до 1:0,2. В качестве катализатора процесса был использован клиноптилолит, который проявлял наибольшую каталитическую активность среди природных цеолитов, исследуемых нами в ранних работах [6,7]. В качестве пастообразователя был добавлен кубовый остаток фракционной перегонки полученных ранее пиролизных нефтепродуктов. Соотношение отходов:пастообразователь (ТО:ПО) варьировали от 1:1 до 1:2.

Предварительно подготовленную смесь из измельченных отходов, пастообразователя и цеолита загружали в реторту, которая помещалась в пиролизную печь. При достижении заданной температуры образовывались пирогазы, которые последовательно конденсировались в конденсаторах. Сконденсировавшаяся пиролизная жидкость собиралась в сборнике, откуда она направлялась на фракционную перегонку. Несконденсировавшиеся пирогазы, а также парогазовая смесь, образующаяся при фракционировании, собирались в промежуточном сборнике газов, откуда в дальнейшем возвращались обратно в цикл.

Результаты эксперимента и их обсуждение. В результате каталитической переработки изношенных автопокрышек легкового автотранспорта (образцы 1-5) и полимерных

отходов, таких как остатки пластиковых бутылок, упаковок, медицинских отходов (образцы 6-8), получены жидкие продукты, которые могут быть использованы как дизельное печное топливо или как исходное сырье для органического и нефтехимического синтеза, в том числе и для получения автомобильного бензина. Материальный баланс процесса пиролиза при различных режимах представлен в табл.1.

Таблица 1

Средний массовый баланс процесса пиролиза твердых отходов при различных температурах

Температуру проведения пиролизической переработки полимерных отходов поддерживали на уровне

N образца	Температура, °C	Выход продуктов каталитического пиролиза, мас. %		
		газообразные	жидкие	твердые
1	300	5,48	45,17	49,35
2	350	6,84	49,38	43,78
3	400	8,52	50,18	41,30
4	450	11,64	48,12	40,24
5	500	15,52	45,26	39,22
6	400	31,62	52,85	15,53
7	500	38,24	45,38	16,38
8	600	49,63	38,53	11,84

300...450 °C, при котором большая часть полимеров подвергается деструкции, и лишь при наличии ощутимого количества полистирольной составляющей температуру поднимали до 600 °C. Внесение в состав проб алюмосиликатов (цеолитов) ускоряло процесс пиролиза, а также значительно улучшало выход и качественные показатели конечного продукта. Предположительно это связано с тем, что частицы алюмосиликата препятствуют спеканию полимеров в однородную массу, и остаются проходы для выхода парогазовой смеси продуктов деструкции, что, в свою очередь, ускоряет сам процесс. Одновременно цеолиты катализировали процесс преобразования в ароматические соединения, что повышало октановое число продуктов.

С целью получения моторного топлива жидкие продукты были подвергнуты фракционной перегонке. В результате были получены фракции, выкипающие при температурах 180...320 °C, и кубовый остаток, который представляет собой темную, непрозрачную маловязкую жидкость. Кубовый остаток далее возвращался в цикл и использовался в качестве пастообразователя. Твердый остаток пиролиза в виде порошка можно использовать в дорожном строительстве или как адсорбент.

Для определения оптимальных условий процесса пиролиза было изучено влияние температуры реакции и соотношения исходных реагентов на выход целевого жидкого продукта. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Выход жидких продуктов каталитического пиролиза

Полученные жидкости являются сложной смесью углеводородных соединений различных классов.

N образца	Температура, °C	Содержание компонентов, мас. %			Выход жидких продуктов от органической
		отходы ВМС	пастообразователь	цеолит	

					массы смеси, %
1	300	50	50	-	48,2
2	300	45	45	10	52,2
3	300	40	40	20	55,5
4	350	45	45	10	58,8
5	350	40	40	20	60,5
6	350	30	60	10	65,1
7	400	30	60	10	59,8

Для идентификации содержания углеводородов был проведен газожидкостный хроматографический анализ. Согласно данным анализа (табл. 3), содержание аренов во фракции составляет 21,77...54,07 мас.%, содержание алканов и изоалканов - 35,34...26,35 мас.%, содержание олефинов - 3,00...1,09 мас.%, прочие продукты - 30,17...3,88 мас.%

Максимальный выход жидких продуктов приходится на 350 °С. Дальнейшее увеличение температуры незначительно, но уменьшает выход целевого продукта. Это связано с углублением процесса разложения, о чем свидетельствует увеличение выходов газообразных продуктов и легкокипящей фракции.

Из полученных данных видно также, что содержание ароматических углеводородов достаточно высокое при использовании большего количества пастообразователя и высоких температур, что предполагает возможность использования подобных условий для целевого получения индивидуальных ароматических углеводородов.

Наибольшее влияние на состав выходных жидких продуктов оказывает присутствие катализатора.

Таблица 3

Состав жидких продуктов каталитического пиролиза

№ образца	Содержание компонентов, мас. %					
	н-алк.	изоалк.	циклоалк.	арены	олефины	кубовый остаток
1	10,72	13,45	12,49	8,78	6,40	10,32
2	9,72	13,15	22,19	21,77	3,00	30,17
3	10,92	12,90	24,25	31,63	3,33	16,97
4	11,64	17,09	16,52	49,68	1,19	3,88
5	9,92	16,43	13,32	54,07	1,09	5,17
6	10,15	17,21	18,25	48,42	1,86	4,41
7	10,01	16,31	19,81	45,86	2,16	5,41

Полученные результаты свидетельствуют о том, что некоторую роль в процессе оказывает содержание пастообразователя, а содержание катализатора в интервале 10...20 мас.% мало влияет на выход жидких продуктов, но увеличивает выход аренов. Полученные при каталитическом пиролизе полимерных отходов продукты соответствуют керосино-газойлевой фракции нефти с температурой кипения в диапазоне 60...300 °С, в которой основной частью являются ароматические углеводороды. Согласно данным лабораторного анализа, содержание ароматических

углеводородов составило около 70% (по массе), содержание алифатических углеводородов (смесь насыщенных и ненасыщенных) - до 10%.

Заключение. Анализ исследований показывает, что результаты каталитической переработки отходов высокомолекулярных соединений представляют существенный интерес и могут быть полезными в плане разработки безотходной технологии их утилизации. Данная технология может быть также использована при альтернативном получении сырья для основного органического и нефтехимического синтеза. Экологическая характеристика процесса также удовлетворительна, так как стоки и газовые выбросы практически отсутствуют, а образующиеся твердые остатки могут быть использованы повторно.

Литература

1. **Медведев А.В., Шантарин В.Д., Фетисов Д.Д.** Установка по утилизации нефтешламов // Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции “Геоэкология и нефтегазоносность Западно-Сибирского бассейна”. - Тюмень: Вектор Бук, 2006. - С. 39-42.
2. **Тарасова Т.Ф., Чапалда Д.И.** Экологическое значение и решение проблемы переработки изношенных автошин // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2006. – № 2-2. – С. 130-135.
3. **Кожемякин И.В., Кабков А.А.** Цеолитсодержащие катализаторы риформинга углеводородов // Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “ЛОМОНОСОВ-2005” . – МГУ, 2005. - Т. 1. - С. 213-220.
4. **Сухонослова Е.В., Цветкова И.В., Лихоманенко В.А.** Изучение состава и свойств жидких продуктов пиролиза изношенных автомобильных шин // Сборник научных трудов Всероссийской научно-практической конференции “Коршуновские чтения”. - 2008. - С.106-110.
5. **Исаков А.А.** Экологически чистая технология переработки резиносодержащих органических отходов // Вестник НПУА: Химические и природоохранные технологии. – 2016. - №1. - С. 73-79.
6. Каталитический крекинг продуктов переработки автомобильных шин / **Г.О. Торосян, А.А. Исаков и др.** // Вестник НПУА: Сборник научных статей. – 2015. - Том 2. - С. 674-677.
7. Пиролиз изношенных автомобильных шин – путь разрешения важной проблемы охраны окружающей среды / **Г.О. Торосян, Ж.С. Акопян, Г.О. Алексанян, А.А. Исаков и др.** // Экологический вестник Северного Кавказа. – 2015. - Том 11, № 2.- С. 25-30.

*Поступила в редакцию 17.10.2017.
Принята к опубликованию 12.12.2017.*

ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԹԱՓՈՆՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԿՐԵԿԻՆԳԻ ԱՐԴՅՈՒՆԱՎԵՏ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱ

Ա.Ա. Իսակով

Արոմատիկ ածխաջրածինների մեծ պարունակությամբ պայմանավորված, բարձր օկտանային թվով օժտված որակյալ շարժիչային վառելիքների ստացման նպատակով, ուսումնասիրվել և ներկայացվել են ռետինատեխնիկական և պլաստմասսե իրեր պարունակող օրգանական կենցաղային և արդյունաբերական թափոնների ջերմային քայքայման (պիրոլիզի) հետզոտությունների արդյունքները:

Այս խնդիրը հնարավոր է լուծել պիրոլիզի գործընթացի կատարելագործման և բարձր իզոմերացնող հատկություններով օժտված կատալիզատորների կիրառման միջոցով, հաշվի առնելով այն հանգամանքը, որ իզոկատուցվածքով ածխաջրածինները բարձրացնում են վառելիքի օկտանային թիվը: Որպես գործընթացի կատալիզատոր մեր կողմից կիրառվել է ՀՀ Նոյեմբերյանի հանքավայրի ցեոլիտը: Հաստատվել են ցեոլիտային կատալիզատորների վրա արոմատիկ միացությունների վերափոխումների օրինաչափությունները:

Բարձրմոլեկուլային միացությունների թափոնների խառնուրդի վերամշակման արդյունքում ստացվել են հեղուկ արգասիքներ, որոնք բաժանվել են տարբեր եռման ջերմաստիճաններ ունեցող բաժնետմասերի: Թորումից գոյացած կուբային մնացորդը հետագայում վերադարձվել է կրկնակի օգտագործման որպես խյուսագոյացուցիչ: Գործընթացում առաջացող այրվող գազը նույնպես ներգրավվել է ցիկլում ջերմային ռեժիմն ապահովելու նպատակով: Որպես կողմնակի նյութ առաջացող ցեոլիտ պարունակող պիրոածխածինն առաջարկվում է օգտագործել որպես սորբենտ կամ որպես ասֆալտի հավելանյութ: Նման տեխնոլոգիայի ներդրումը, հեղուկ վառելիքի ստացման հետ համատեղ, լուծում է մի շարք ոչ պակաս կարևոր խնդիրներ, օրինակ, այնպիսի կենցաղային թափոնների ուտիլացումը և վերաօգտագործումը, որոնց բնական կենսաքայքայման ժամանակահատվածը բավականին երկար է, որը պայմանավորված է դրանց կառուցվածքով:

Առանցքային բաներ. թափոնների ուտիլացում, մաշված անվադողեր, պլաստմասսաների զանգվածների վերամշակում, շարժիչային վառելիք, կատալիզային կրեկինգ, ցեոլիտային կատալիզատոր:

AN EFFECTIVE TECHNOLOGY FOR CATALYTIC CRACKING OF POLYMER WASTES

A.A. Isakov

The results of investigation of thermal decomposition (pyrolysis) of organic industrial and domestic waste, containing rubber and plastic products for the purpose of obtaining high-quality motor fuel with high octane numbers, which is due to the high content of aromatic hydrocarbons are elucidated. The solution of this problem is possible by improving the process of pyrolysis and the use of catalysts with high isomerizing abilities, considering the fact that the hydrocarbons of the isomeric structure increase the octane number of the fuel.

As catalysts of the process, the zeolite of the RA Noemberyan deposit has been used. The regularities of the transformation of aromatic compounds on zeolite catalysts are established. As a result of processing the mixture of high-molecular compounds, liquid waste products were obtained, which were divided into fractions with different boiling points. The residue obtained by distillation was then recycled and used as a pasting agent. The flammable gas evolved in the process was also involved in the production cycle to ensure the thermal mode of pyrolysis. The pyrocarbon formed as a by-product with the content of zeolites is proposed to be used as an additive in the asphalt mixture or as an adsorbent.

The introduction of such a technology in conjunction with the production of liquid fuels is solved by a series of other important tasks, such as the utilization and reuse of municipal waste, the period of natural biosynthesis which is sufficiently large as a result of their composition. The given technology can be used at the alternative production of raw materials for the main organic and oil-chemical synthesis. The ecological characteristic of the process is also satisfactory as there are practically no flows and gas emissions, and the formed solid residue can be recycled.

Keywords: waste utilization, worn tires, processing of plastics, motor fuel, catalytic cracking, zeolite catalysts.