

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

Получение нефтехимического сырья из полипропиленовых отходов

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»
код и наименование направления, специальности

Института химии

Жердецкого Никиты Александровича

Научный руководитель

К.Х.Н., доцент
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

С.Б. Ромаденкина
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина
инициалы, фамилия

Саратов 2018

Введение. Проблема утилизации полимерных отходов является актуальной и ввиду массовости, высокой химической инертности, и колоссальных сроках разложения в окружающей среде.

В настоящее время производится примерно 150 видов различных пластиков, из которых в отходы попадает до 75 % материалов от общего объема произведенных и использованных полимеров. В связи с этим проблема переработки отходов полимерных материалов обретает актуальное значение не только с позиций охраны окружающей среды, но и с экономических.

Полипропилен (ПП) является вторым по объёму производства линейным термопластом из семейства полиолефинов и представляет одно из самых крупнотоннажных производств нефтехимии, давно растёт спрос на этот наиболее дешёвый полимер, он взаимозаменяем с полиэтиленом, а для получения пластиков, например, акрилонитрилбутадиенстирола, полипропилен вытесняет полиэтилен. Широко применяется в производстве плёнок, пластин, жёсткой упаковки, синтетической бумаги, деталей автомобилей, бытового оборудования и приборов, волокон, канатов, кровельных изделий и др.

Объектами исследования стали полипропиленовые трубы.

Целью работы являлась разработка способа получения нефтехимического сырья из полипропиленовых отходов.

Выпускная квалификационная работа состоит из 2 основных глав.

Глава 1 Литературный обзор. В нее входят 4 параграфа: Физико-химические процессы деструкции полипропилена, способы переработки полимерных бытовых отходов, термическая переработка, каталитическая переработка.

Полипропилен производят, в основном, стереоспецифической полимеризацией пропилена на металлокомплексных катализаторах при температуре 70⁰С и давлении 1–4 МПа, для получения структур с высокой стереорегулярностью цепей.). Температура плавления изотактического полимера 176⁰С, плотность 900 – 910 кг/м³.

Полипропилен обладает электроизоляционными свойствами, он не

растворим в органических растворителях при комнатной температуре, но растворим в хлорированных углеводородах при температуре выше 80 °С и в лёгком газойле при температуре выше 130 °С. Поддаётся окислению под действием окислительных агентов или воздуха при повышенных температурах.

Все существующие способы переработки полипропиленовых отходов можно условно разделить на следующие группы: термическая деструкция, окислительная деструкция, термокаталитическая переработка.

Термическая деструкция - это процесс разрушения макромолекул под влиянием повышенных температур. При термической деструкции такие полимеры как: полиэтилен и полипропилен разрушается с образованием коротких цепей различного строения. Термодеструкция полипропилена протекает при температуре выше 330 °С, она сопровождается генерацией большого количества углеводородов. Выход мономера при этом составляет менее 1%.

Термоокислительная деструкция – это процесс разрушения макромолекул при совместном действии на полимеры повышенных температур и кислорода. Присутствие кислорода существенно снижает стойкость полимеров к действию тепла. Для окисления необходима диффузия кислорода в полимер. При термоокислительной деструкции происходит образование больших количеств различных низкомолекулярных кислородсодержащих веществ: воды, кетонов, альдегидов, спиртов, кислот. Окислительная деструкция полипропилена может быть осуществлена при 145°С и повышенном давлении воздуха в суспензии порошкообразного полимера в метаноле, а также в растворах или суспензиях поли- α -олефинов (полученных нагреванием с водяным паром под давлением).

Фотодеструкция – процесс разрушения молекул полимера под действием света и кислорода. В естественных условиях источником света является солнце (край солнечного излучения находится в области 300нм). Именно излучение в диапазоне длин волн 290-400 нм вызывает деструкцию полимеров, причём чем меньше длина волны, тем эффективность разрыва химических связей в полимере выше. Падающий свет либо отражается от поверхности полимера, либо рассеивается и поглощается его объёмом. Но не весь поглощённый свет приводит

к деструкции, а только его часть. Воздействие светового кванта с достаточной энергией не обязательно должно привести к разрыву химической связи. Для поглощения падающей энергии необходимо наличие хромофорных групп, которыми в полимерах являются ненасыщенные структуры (карбонильные, непредельные и ароматические группы). Полипропилен относится к полимерам, содержащим примесные хромофоры, такие как: карбонильные и гидропероксидные группы, образующиеся в полимере в процессе окисления на стадии производства; остатки катализатора и поддается фотоокислению на много легче, чем полимеры, обладающие собственными хромофорами. В основном за фотонестабильность полимеров отвечают примеси гидропероксидов, фотолиз которых является эффективным инициатором фотоокисления.

Другим интересным направлением переработки полимерных бытовых отходов является термокаталитическая переработка полимеров в лёгкие углеводороды и газойль [19]. Данный процесс можно проводить на промышленных бифункциональных катализаторах. Наибольшей каталитической активностью в переработке полиолефинов обладают цеолитсодержащие катализаторы типа ZSM-5 и USY [20].

Утилизация полимерных отходов значительно облегчается, если подвергать полимеры совместной переработке с нефтяными фракциями, например с газойлем. В данном случае процесс не требует аппаратных ухищрений, а может быть осуществлён на установках каталитического крекинга. Для обеспечения подачи сырья, содержащего полимерные отходы, на установку каталитического крекинга, необходимо предварительно диспергировать полимер в нефтяную фракцию. Наилучшим решением этой проблемы является растворение полимерного отхода во фракции нефти, так как в этом случае достигается необходимая точность дозирования и стабильность во времени соотношения полимер/нефтяная фракция.

Глава 2 Экспериментальная часть. В неё входят два параграфа: каталитический крекинг полимерных бытовых отходов и каталитическое превращение жидкого углеводородного продукта каталитического крекинга.

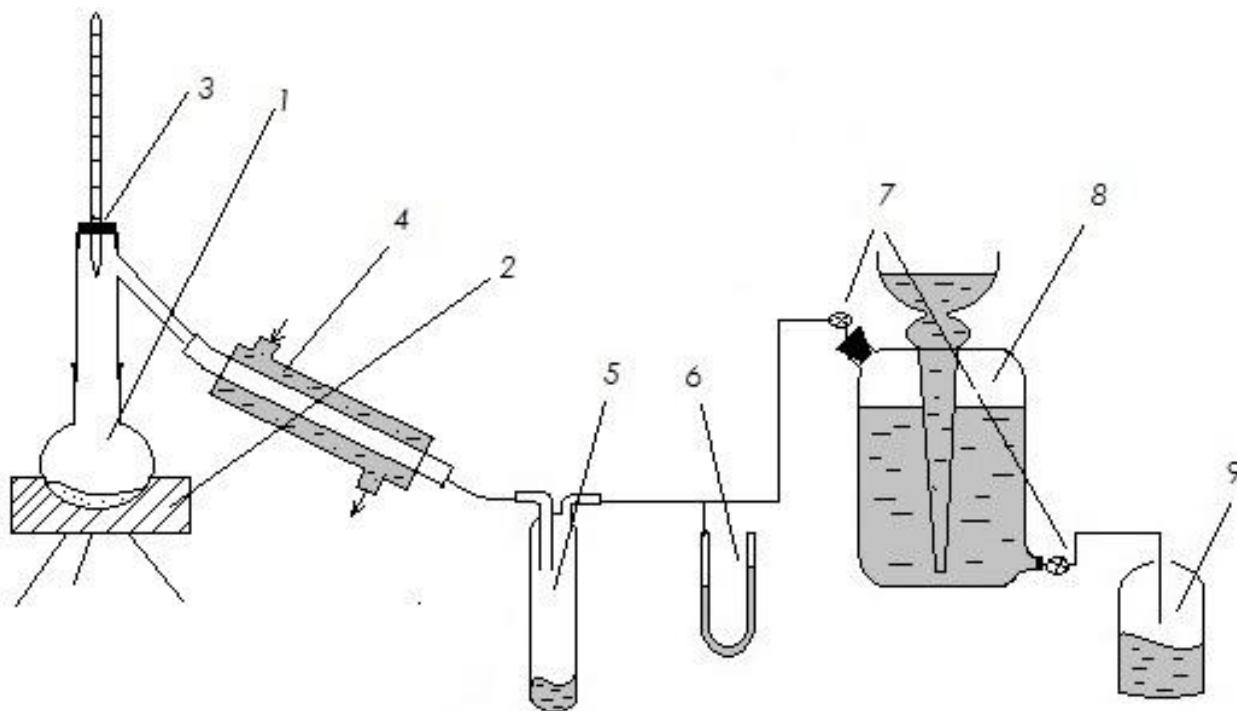
Основное содержание работы. В ходе анализа литературы были рассмотрены различные методы переработки полимерного мусора с целью получения нефтехимического сырья. В изученных статьях и монографиях описаны термодинамические зависимости и механизмы реакций, протекающих при том или ином способе утилизации полиолефиновых отходов. Освещены конструкции некоторых установок для термокаталитической и термической переработки полипропилена. На основании полученных данных, был выбран способ переработки полипропилена путём термокаталитической деструкции полимера. Важными достоинствами данного метода являются: возможность осуществления процесса, в промышленных масштабах, на уже существующих установках каталитического крекинга нефтяного сырья, применение в качестве катализаторов отходов катализаторного производства и отработанных катализаторов нефтепереработки. Таким образом, в выбранном способе в качестве сырья и катализатора используются отходы, что является выгодно с точки зрения экономических и экологических аспектов.

В работе были установлены оптимальные условия процесса каталитического крекинга, проведено каталитическое превращение целевого продукта крекинга на катализаторе 1,5% Zr/ZSM-5 M-100 при температурах 400-550°C.

Каталитический крекинг. Достоинством термокаталитической деструкции является то, что, в отличие от термической деструкции, в ходе данного процесса увеличивается выход парафиновых и олефиновых углеводородов разветвлённого строения в жидких продуктах.

Процесс ведут при температуре 450 – 500°C на установке каталитического крекинга (рис.1), содержание катализатора 5 – 6 мас.%. В качестве катализатора можно использовать отработанный катализатор дегидрирования изобутана в изобутен марки «Р – 14».

Рисунок 1. Схема лабораторной установки каталитического крекинга



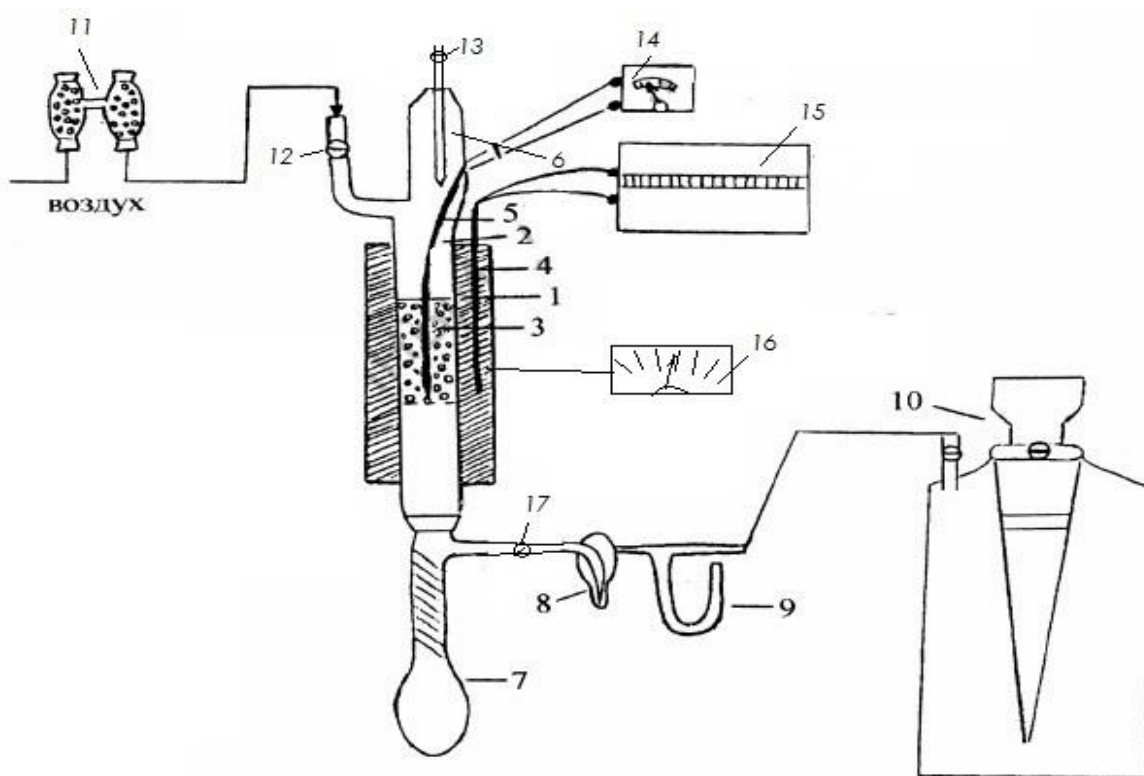
1 – колба с сырьём; 2 – колбонагреватель; 3 – термометр; 4 – водяной холодильник; 5 – ловушка-приёмник; 6 – манометр; 7 – двухходовые краны; 8 – газометр; 9 – ёмкость для вытесненного газом рассола.

Для дальнейшего получения нефтехимического сырья дистиллят, полученный по третьему способу, подвергался каталитическому превращению на катализаторе 1,5% Zr/ZSM-5 с силикатным модулем M-100 для снижения концентрации парафинов и увеличения октановых чисел.

Каталитическое превращение. Жидкий продукт каталитического крекинга полипропилена подвергался каталитическому превращению на установке проточного типа (рис. 2) на катализаторе 1,5% Zr/ZSM-5 M-100 при следующих температурах: 400⁰C, 450⁰C, 500⁰C, 550⁰C.

Катализатор был приготовлен методом пропитки цеолита (ZSM-5) водным раствором ZrSO₄. Доказано, что модифицирование катализатора сульфатом циркония позволяет увеличить выход *изо*-алканов, при этом увеличивается октановое число катализата.

Рисунок 2. Схема лабораторной установки каталитического превращения



1 – печь; 2 – реактор; 3 – катализатор; 4 – термопара в печи; 5 – термопара в реакторе; 6 – патрубок ввода жидкого сырья; 7 – приемник; 8 – барботёр; 9 – манометр; 10 – газометр; 11 – осушительная колонка; 12 – отвод; 17, 18, 19 – двухходовой кран; 13 – гальванометр; 14 – потенциометр; 15 – лампа;

Сырьём серии опытов по каталитическому превращению явился жидкий продукт каталитического крекинга.

Перед каждым экспериментом установка проверялась на герметичность избыточным давлением и вакуумом, далее проводилась активация катализатора в течение двух часов при температуре 500°C в токе воздуха. После этого установка выводилась на необходимый температурный режим и продувалась гелием для вытеснения воздуха, чтобы предотвратить протекание окислительных процессов. Затем начиналась подача сырья, и происходило осуществление процесса.

Основными задачами данной серии экспериментов явились:

- снижение содержания парафиновых углеводородов и, как следствие, улучшение октановых характеристик дистиллятов каталитического крекинга, что

позволит в дальнейшем использовать продукт как нефтехимическое сырьё или моторное топливо;

- поиск оптимальных параметров процесса.

Таким образом, в ходе выполнения данной работы были выявлены оптимальные условия для полноценной переработки полипропиленовых бытовых отходов в нефтехимическое сырьё или моторное топливо. Переработка полипропилена в ценные углеводородные компоненты состоит из двух стадий: каталитический крекинг и каталитическое превращение, полученного в ходе деструкции, дистиллята.

Благоприятными условиями первой стадии процесса являются скачкообразный нагрев полимера до 450°C – 500°C в инертной атмосфере на алюмосиликатном катализаторе.

В зависимости от целевого продукта, оптимальными условиями для каталитического превращения на катализаторе 1,5% Zr/ZSM-5 M-100 могут являться:

1. Для получения нефтехимического сырья смешанного основания – температура 450°C и скорость подачи сырья 20мл/ч.
2. Для получения нефтехимического сырья ароматического основания – 500°C с той же скоростью подачи.

Не смотря на высокие октановые характеристики получаемых дистиллятов и низкое содержание в них парафинов, ни один из жидких продуктов не подходит для использования в качестве моторного топлива, ввиду превышения допустимого содержания бензола (до 1 мас.%).

Выводы

1. Установлено, что оптимальными условиями процесса каталитического крекинга являются скачкообразный нагрев полимера до 450°C – 500°C в инертной атмосфере на алюмосиликатном катализаторе.

2. Проведено каталитическое превращение целевого продукта крекинга на катализаторе 1,5% Zr/ZSM-5 M-100 при температурах 400-550°C. Наибольший выход жидкого продукта, 70,3 мас.%, достигнут при температуре процесса 450°C.

3. По результатам работы опубликованы две статьи в журнале «Бутлеровские сообщения».