

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 полимерных техногенных отходов

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»
код и наименование направления, специальности

Института химии
наименование факультета, института, колледжа

Шляхтина Никиты Юлиановича
фамилия, имя, отчество

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. Выпускная квалификационная работа посвящена разработке новых способов извлечения ценных нефтехимических соединений, пригодных для использования в качестве компонентов моторных топлив из полимерных техногенных отходов.

Актуальность работы. Мировое потребление полимерных материалов, и, соответственно, образование полимерных отходов, к настоящему времени достигло 250 млн.т. в год, а срок эксплуатации большинства из них достигает всего несколько дней.

В современном высокотехнологичном обществе образуется большое количество отходов (только в России за 2016 год, по данным Росприроднадзора образовалось 5441,3 млн тонн отходов производства и потребления полимеров), основная часть которых оказывают деструктивное воздействие на окружающую среду, что зачастую приводит к невозможным утратам ресурсов (пахотных земель, питьевой воды, воздуха и др.) и качества природной среды.

Количество накопленных полимерных отходов оценивается величиной 15-30 млрд.т. [1]. Утилизация полимерных отходов уже давно является общемировой проблемой из-за критического воздействия на окружающую среду и экологию планеты. Захоронение полимерных отходов на свалках становится малоэффективным способом. Возрастающая экологическая грамотность ряда государств, в которых проблема утилизации таких отходов стоит наиболее остро, привели к разработке программ по утилизации изделий из полимерных материалов. Наиболее перспективным направлением в данной сфере являются разработанные технологические процессы получения синтетического топлива из полимерных отходов.

В настоящее время введены в эксплуатацию промышленные малотоннажные установки. Но в полной мере эта тема все еще остается не раскрытой и мало освещенной в научных публикациях, потому как на фоне основных, повсеместно используемых источников топлива – нефти и газа –

перспектива использования топлив, полученных из полимерных отходов, не прельщает крупные государства – экспортеры энергоресурсов, вносящих огромный вклад в ее экономику. Частные компании, работающие в подобных сегментах, тоже мало заинтересованы в появлении альтернативы «чёрному золоту». Но с каждым годом мировые запасы нефти и газа неуклонно сокращаются, а значит, проблема поисков альтернативных энергоресурсов уже сейчас должна подниматься как никогда остро.

Целью данной работы стало изучение и рассмотрение на практике способов переработки некоторых полимеров с перспективой получения компонентов, пригодных для использования в качестве нефтехимического сырья или же компонентов моторных топлив. Основной задачей стал подбор оптимальных режимов процесса (скорость нагрева, температура, среда, катализатор) для получения максимально обогащенного целевыми компонентами продукта с максимальным выходом.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- Проведен ряд экспериментов по термическому и термокаталитическому разложению различных типов полимерных отходов;
- Осуществлено каталитическое превращение продуктов крекинга полимерных отходов при различных температурах и на различных типах катализаторов;
- Проведен сравнительный анализ полученных результатов и выделены наиболее перспективные направления по переработке конкретного типа полимера, исходя из КПД и количественного выхода продуктов термокрекинга и превращения.

Выпускная квалификационная работа магистра Шляхтина Никиты Юлиановича «Получение нефтехимического сырья из полимерных техногенных отходов» представлена на 62 страницах и состоит из трех глав:

Глава 1 – Литературный обзор;

Глава 2 – Экспериментальная часть.

Основное содержание работы. В первой главе выпускной квалификационной работы выполнен обзор научно-технической литературы и патентный поиск по способам термической переработке различных видов полимерных отходов, а так же рассмотрены механизмы их термической деструкции.

Анализ патентной литературы показывает, что в настоящее время разрабатываются многочисленные способы вторичной переработки полиолефинов, включающие, наряду с термодеструкцией, и другие факторы воздействия. Разработано множество технологий переработки полимерных отходов методом пиролиза.

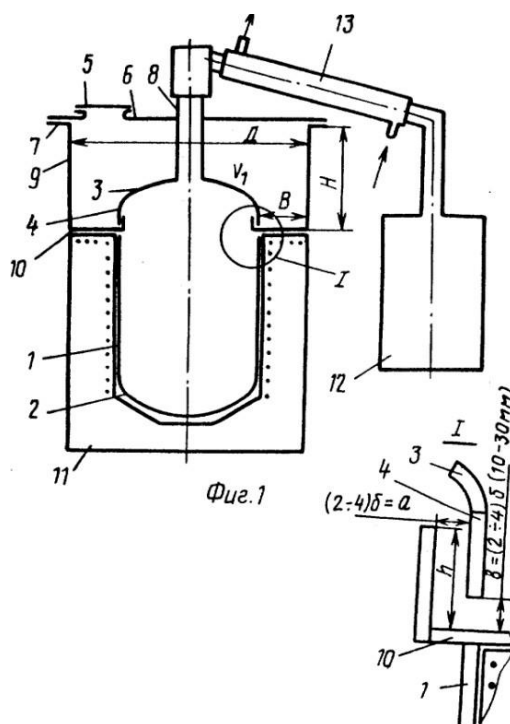
Так в патенте [2] предлагается схема и конструкция реактора (рис. 1.1) для пиролиза полиэтиленовых отходов.

Предлагаемая конструкция реактора позволяет вести процесс пиролиза непрерывно. Реактор содержит вертикальный полый корпус 1 с днищем 2 и полушаровой крышкой 3, имеющей цилиндрическую часть 4 и люк для загрузки сырья 5 с фланцевой крышкой 6. Также предусмотрен патрубок 8 для вывода паров б-олефинов. Реактор снабжен камерой загрузки 9 с основанием 10. Реактор установлен на муфельной печи 11 и соединен с приемником 12 через конденсатор 13. Гранулы полиэтилена размягчаются и переходят в жидкое состояние при нагревании основания 10 печью 11. Растекаясь, жидкой полиэтилен начинает переливаться в камеру между основанием 10 и торцевой поверхностью крышки реактора 3. Уже до температуры 250⁰С весь исходный полиэтилен переходит в жидкое состояние и переливается в камеру реактора. После этого продолжается нагрев до начала пиролиза (380⁰С). При достижении этой температуры выделяются пары б-олефинов, часть которых через патрубок 8 конденсируется, а другая конденсируется на поверхности крышки 3, отдавая

ей свое тепло, которое потом используется для самообогрева установки, и снова стекает в реактор.

Максимальная температура в реакторе достигает 430°C . Такая технология позволяет получать α -олефинов ряда $\text{C}_6 - \text{C}_{32}$ при атмосферном давлении. Углеводороды ряда $\text{C}_2 - \text{C}_5$ без повышенного давления в 3 атм. сконденсировать невозможно.

Рис.1.1 - Схема установки пиролиза полиэтилена



1 – корпус, 2 – днище, 3 – полушаровая крышка, 4 – цилиндрическая часть крышки, 5 – люк для загрузки сырья, 6 – фланцевая крышка, 7 – фланец, 8 – патрубок вывода паров, 9 – камера загрузки, 10 – основание, 11- муфельная электрическая печь, 12 – приемник. 13 – конденсатор.

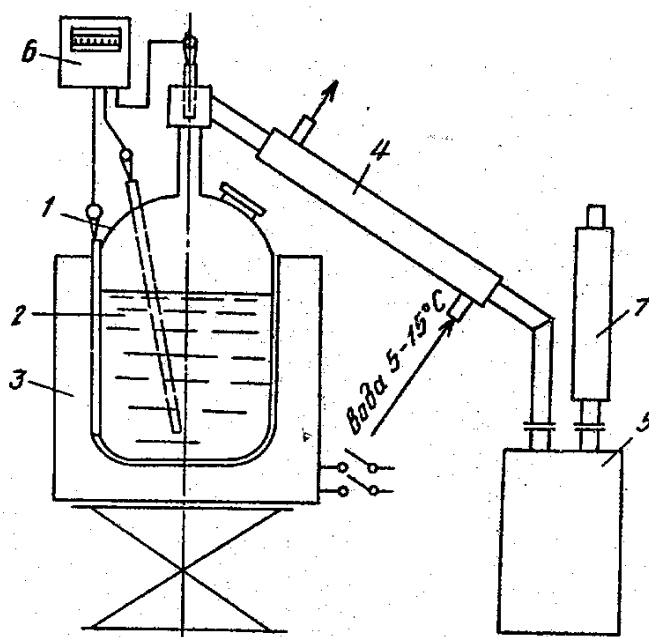
Как упоминалось выше, полиэтилен при деструкции образует множество α -олефиновых углеводородов, которые активно используются в промышленности.

В [3] запатентован способ получения α -олефиновых углеводородов. В качестве сырья используется полиэтилен любой марки и любого вида, который

подвергается крекингу в реакторе периодического типа (рис. 1.2) при атмосферном давлении в диапазоне температур 370°C - 435°C в стационарном режиме без перемешивания.

Рис. 1.2 Схема реактора крекинга полиэтилена периодического типа

1 – реактор, 2 – загруженное сырье, 3 – печь, 4 – водяной холодильник, 5 – сборник дистиллята, 6 – термопара (температура стенок, реакционного объема, отходящих паров), 7 – патрубок для отвода несконденсировавшегося газа.



В такой системе термодеструкция углеводородных молекул с длинными цепями на молекулы меньшей длины происходит за счет тепла (энергии активации), получаемого длинными молекулами не от стенки реактора, а от окружающих их молекул меньшей длины. При этом градиент температуры между такими молекулами минимальный и равняется 1°C . В связи с этим процесс пиролиза протекает линейно, что подтверждается равномерным ростом во времени температуры пиролиза от 370°C до 435°C , где 370°C температура начала пиролиза и 435°C - температура окончания. Такое протекание процесса способствует образованию непредельных углеводородов с α -ориентированной двойной связью.

Получаемые олефины применяются в качестве смачивающей жидкости в капиллярной дефектоскопии; поверхностно-активного вещества; сырья для производства моющих средств, присадок к смазочным маслам; вспомогательных компонентов в процессах органического синтеза.

Так же акцентируется внимание на переработке полистирольных отходов. Термодеструкция полистирола проводилась в закрытых реакторах в присутствии воды в надкритических условиях при температуре от 300 до 350 °С и давлении до 18,2 МПа; наблюдалось увеличение выхода летучих продуктов, включая стирол. Авторы связывали роль воды с ее способностью уменьшать относительный вклад побочных реакций передачи.

Среди различных опробованных твердых оксидов наиболее эффективным катализатором оказался оксид бария — как в отношении выхода стирола и димера (более 71 % стирола и 88 % стирол + димер), так и по скорости деполимеризации (максимальный выход был получен за 30 минут при 350 °С). Он добавлялся в концентрациях от 1 до 10 % без существенного увеличения выхода стирола. Кроме того, было показано, что он работает как катализатор при химической переработке без помощи каких-либо других каталитических соединений, даже когда он рассеивался в ПС во время изготовления тонкой пленки. Предложенный механизм реакции деструкции ПС в стирол на твердом основании предполагает, что деполимеризация начинается с удаления атома водорода в ПС активными основными ячейками твердого основания с образованием карбоанионов. В [4] также приводится ряд экспериментов по термическому и термокаталитическому разложению полистирола (табл. 1.1).

Таблица 1.1 - Результаты термического и термокаталитического процесса разложения полистирола (Температура процесса 385-395°С, количество катализатора в смеси реакционной 5 мас.%).

Тип катализатора	Выход, %масс			Фракционный состав, %		
	Г	Ж	К	<185°C	185-350°C	>350°C
Термическая деструкция	4,5	92,0	3,5	50,0	25,0	25,0
Природный бентонит	6,0	91,0	3,0	49,0	24,0	27,0
Подкисленный бентонит	5,5	90,5	4,0	55,5	24,5	20,0
Алюмохромовый (отход)	5,5	91,0	3,5	50,0	25,0	25,0

Касательно термического разложения полипропилена, в [4] описываются результаты и продукты, полученные в результате крекирования полипропиленовых отходов. Исследования по термическому и термокаталитическому разложению (крекингу) полимерных материалов проводили на установке реакционно-ректификационного типа, включающей обогреваемый реактор, снабженный перемешивающим устройством, и дозатор. В качестве дозирующего устройства использовали обогреваемый шнек, в котором происходило плавление полимера и его дозировка в расплавленном виде. В реакционный узел с температурой 200-280°C, попадая в реактор, полимер при температуре 380-430°C деструктировал на компоненты с меньшей молекулярной массой, при этом продукты деструкции с температурой кипения ниже, чем температура в реакторе, удалялись из реактора в виде паров. Установленный обратный холодильник над реакционным узлом позволял конденсировать и возвращать на деструкцию вещества с более высокой молекулярной массой, увлекаемыми с парами легколетучих продуктов.

При проведении серии экспериментов по переработке полипропилена было установлено, что при температурах 410-420°C наблюдается максимальный выход жидких продуктов – 85-88 мас.%, выход газообразных углеводородов 11,0-14,9 мас.%, а выход кокса 0,1-1,0 мас.%. Жидкие продукты содержат 30-40 мас. % углеводородов с температурой кипения 45-185°C, 40-50 мас. %

углеводородов с температурой кипения 185-350°C, 10-30 мас. % углеводородов с температурой кипения выше 350°C. Жидкий конденсат (температура кипения до 350 °C) содержит преимущественно разветвленные углеводороды (до 70-90 %) и невысокое количество ароматических соединений (до 3-5 %). Применение каталитических систем приводит к снижению времени контакта до 20-40 % и невысокому повышению количества ароматических соединений до 6-8 %). В качестве катализаторов использовались следующие компоненты: бентонит, модифицированный бентонит, отработанный алюмохромовый катализатор. Результаты приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Результаты термического и термокаталитического процесса разложения полипропилена (Температура процесса 410-415°C, количество катализатора в смеси 5 мас.%.)

Тип катализатора	Выход, %масс			Фракционный состав, %		
	Г	Ж	К	<185°C	185-350°C	>350 C
Термическая деструкция	11,8	88,0	0,2	33,0	42,0	25,0
Природный бентонит	12,8	87,0	0,2	33,0	50,0	27,0
Модифицированный бентонит	12,2	87,5	0,3	35,5	39,5	25,0
Алюмохромовый (отход)	11,9	88,0	0,1	34,0	50,0	26,0

Вторая глава данной работы посвящена экспериментальному определению и подбору оптимальных параметров, режимов и катализаторов процессов термического разложения каталитического превращения продуктов.

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ получения целевых продуктов из техногенных полиэтиленовых, полипропиленовых и полистирольных отходов.
2. Установлено, что из всех рассмотренных видов сырья максимальный выход целевого продукта (95 мас.%) достигается при крекировании полистирола.
3. Наибольшая эффективность каталитического превращения дистиллята крекинга полистирола достигается на катализаторе 1,5%Zr/Al₂O₃. (ОЧ 115 по исследовательскому и 72 по моторному методу).
4. Установлено, что каталитический крекинг полиэтилена является оптимальным способом получения дистиллята с высокими октановыми характеристиками (81 по исследовательскому методу и 88,5 по моторному). Наибольшую эффективность показал катализатор на основе высококремнеземного цеолита.
5. Наибольшая эффективность каталитического превращения дистиллята крекинга полиэтилена достигается на катализаторе ZSM-5 M200 (ОЧ 110 по исследовательскому и 92 по моторному методу).
6. Установлено, что оптимальным способом переработки полипропиленовых отходов является их крекирование с последующей каталитической переработкой при T=500°C на катализаторе 1,5%Zr/ZSM-5 M-100. Именно при этой температуре был достигнут максимальный выход ароматических углеводородов (до 50%) и получены наилучшие октановые характеристики (ОЧ ИМ 108 ММ 80).
7. По результатам данной работы опубликованы две статьи в журнале «Бутлеровские сообщения».

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Тимошевский Б.Г. Моторные топлива из полимерного сырья: производство и применение, К.: Изд-во «День Печати», 2011. – 144 с.
2. Патент РФ 1657220 МПК B01J 19/24 Реактор для пиролиза полиэтилена/Постовой Ю.Н. Оpubл. 1991.06.23.
3. Патент РФ 2003653 МПК C07C 11/02 Способ получения α -олефиновых углеводородов/Кадыров М. У. Оpubл. 1993.11.30.
4. Успехи в химии и химической технологии. Том XII. 2008. №6(86) 45-48 с.