

УДК 662.67.061.1 (479.24)

УТИЛИЗАЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ ПУТЕМ ИХ СОВМЕСТНОГО ГИДРОКРЕКИНГА С МАЗУТОМ

Г.С.Мухтарова

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева
Национальной АН Азербайджана*

AZ 1025, Баку, пр.Ходжалы, 30; e-mail: gulermuxtarova@yahoo.com

Разработана технология утилизации отходов разных видов пластмасс путем их совместного гидрокрекинга с мазутом в присутствии суспендированного катализатора с целью получения моторных топлив. Показано, что выход светлых нефтепродуктов составляет 90 % против 70 % без добавки полимеров за один проход.

Ключевые слова: *утилизация, полиэтилентерефталат, суспендированный катализатор, гидрокрекинг, мазут*

Потребление пластмасс удваивается каждые десять лет. В ряду многочисленных полимеров, применяемых современными производителями, особое место занимает полиэтилентерефталат (ПЭТ), который появился в 1978 г. и завоевал 100 % мирового рынка бутылочной тары от 0.33 до 5 литров, используемой для упаковки прохладительных напитков, пива, масла, соков и т.д.

На сегодняшний момент ПЭТ наиболее распространенный пластик как в пищевой и упаковочной, так и в химической промышленности для изготовления изделий различного назначения (волокна, пленки, композиционные материалы).

Увеличение объема потребления полимерных материалов ведет к накоплению неразлагающихся отходов. Каждый год человечество производит гигантскую гору отходов — около 400 миллионов тонн. Эта гора во многом состоит из полимерных и пластиковых отходов — пакетов, бутылок, упаковок и др. Основной удельный вес в общей массе полимерных отходов занимает ПЭТ — примерно 25%. Объемы его отходов в России составляют 18.4 млн. т/год [1]. Использование только пластмассовой

упаковки сопряжено с образованием отходов в размере 40-50 кг на человека в год. Жизнь полиэтиленового (ПЭ) пакета измеряется сутками, после чего он отправляется, в лучшем случае, на свалку. Здесь он будет сохраняться сотни лет, потому что ПЭ и многие другие полимеры и пластики не поддаются разложению с помощью микробов. Основная масса отходов ПЭТ, ПЭ и других полимеров со свалки либо закапывается в землю, либо сжигается, что нецелесообразно с экономической и вредно с экологической точки зрения. При этом в почве постепенно накапливаются токсичные вещества, которые превращают ее в бесплодную пустыню. Сжигание же их приводит к выделению в атмосферу целого ряда очень опасных для здоровья человека и окружающей среды токсичных продуктов, в частности, диоксина, обладающего канцерогенным действием.

В Германии в год утилизируется до 24.5 млн. тонн мусора, из которых пластиковые отходы составляют 4-5 млн. тонн. Если исходить из того, что самая маленькая установка по утилизации полимеров из 1500 кг мусора производит 500 л первоклассного дизельного топлива, то сравнение с саудовскими нефтяниками в

данном случае не кажется преувеличением. Стоимость производства 1 л такого биотоплива обходится Namos в 15-23 евроцента. Московские химики из РХТУ им. Д.И.Менделеева придумали оригинальную термokatалитическую технологию, которая позволяет превращать полиэтиленовые пакеты и пластиковые бутылки, если не в нефть, то в продукты ее переработки – бензин и топливные газы [2].

Однако все это лишь частичное решение проблемы.

До сих пор не решена задача утилизации отходов ПЭТ бутылок, ПЭ пакетов и других пластмасс в углеводородное сырье из-за отсутствия оригинальных недорогих технологий по их вторичной переработке.

Для решения этой проблемы нами разработана новая технология утилизации отходов разных видов пластмасс (ПЭ с алифатической и ПЭТ с ароматической базовой структурой) путем совместного гидрокрекинга с мазутом в присутствии суспендированного катализатора.

В основе предлагаемой нами работы лежит способ переработки полимерных отходов, конечным результатом которого является не только уничтожение вредных и практически неразлагающихся отходов, но и получение на конечной стадии процесса переработки высоколиквидных продуктов – компонентов моторных топлив.

Эксперименты по гидрокрекингу проводили во вращающемся автоклаве емкостью 1 л в атмосфере водорода без катализатора и с суспендированным катализатором (10-15 мкм). Во всех опытных пробегах использовали мазут с содержанием С = 85.2% мас., Н = 10.2 % мас., а в качестве пластмассовых добавок – ПЭТ и ПЭ. В качестве катализаторной добавки были взяты Ni + Mo соль и Ni на кизельгуре.

Процесс гидрогенизационной переработки мазута с суспензиями полимеров и катализатора осуществляется при рабочей температуре 420-440 °С, давлении 5-7 МПа, в течение 20-30 мин. После выгрузки

продукта из реактора жидкие продукты отделяют фильтрацией от отработанного катализатора, выщелачивается 5-10%-ным раствором NaOH, после чего подвергают ректификации с получением целевых продуктов - бензиновой фракции с температурой кипения до 180°С, дизельной - с температурой кипения 180-360°С и остатка выше 360°С. Выход жидких продуктов составляет 90-95% мас. от смесового сырья. Для полной конверсии непрореагировавший остаток, выкипающий >360°С, с концентрированной частично закоксованной каталитической добавкой возвращали в реактор в виде рисайкла.

Составы и характеристики качества образующихся топливных фракций определяли стандартными методами. В дополнение к ним осуществляли также детальные исследования углеводородного состава фракций методом ЯМР ¹H-спектроскопии. Состав бензиновых фракций анализировали хроматографически на приборе «Auto System» фирмы Перкин – Элмер.

Характеристика продуктов переработки мазута, полученных при оптимальных условиях (t = 430°С, P = 7 МПа) в присутствии ПЭТФ и ПЭ, приведена в табл. 1-2. Как видно из приведенных данных, выход светлых нефтепродуктов значителен и составляет до 90 % об.

При гидрокрекинге мазута в присутствии ПЭТФ 2.5 и 5% (опыт 1 и 2) по данным ЯМР (табл. 2) в составе дизельной фракции содержание ароматических углеводородов составляет соответственно 26 и 30% мас. А с добавлением катализатора (Ni, Mo) в составе дизельной фракции содержание ароматических углеводородов снижается и составляет 23-24% мас (опыт 3, 4). При добавлении катализатора (Ni на кизельгуре) в смесь с содержанием 2.5% ПЭТФ, содержание ароматических углеводородов в составе дизельной фракции также снижается и составляет 21% мас. (опыт 5).

При гидрокрекинге мазута с добавкой ПЭ 2.5% и катализатора (Ni+Mo) содержание ароматических углеводородов в составе дизельной фракции составляет 19.0% мас. (опыт 6) с дальнейшим повышением содержания ПЭ до 25 % снижается и составляет 16.5% (опыт 7). При добавлении в эту же смесь 2.5% Ni на кизельгуре содержание ароматики составляет 15% мас. (опыт 8), без катализатора - 18 % мас. (опыт 9).

Как видно из данных таблиц, в опытах по гидрокрекингу мазута с добавкой ПЭТФ по сравнению с добавкой ПЭ в продуктах гидрокрекинга наблюдается значительно высокое содержание аренов за счет продуктов гидрокрекинга ПЭТФ.

В результате переработки мазута в присутствии ПЭТФ получают бензиновая фракция с октановым числом – 66-69 по м.м. и дизельная фракция с цетановым числом 43.4-46.3 п. Бензиновую фракцию после выделения бензолсодержащей фракции н.к.-85°C можно рекомендовать как сырье риформинга.

При гидрокрекинге мазута с ПЭ относительно высокое содержание водорода в ПЭ (содержание С = 85.7 %, Н = 14.3%) ведет к высокой степени превращения в светлые продукты реакции более насыщенного характера (табл.1, опыты 5-7). В бензине с о.ч. ~ 61.0-67.5 п. по м.м. содержание бензола составляет от 0 до 0.267 %, и он является высококачественным сырьем для риформинга. Цетановое число дизельной фракции составляет 49.0-54.6 п (табл.2, опыты 6-9).

Любой вид полимера, независимо от его состава, физической формы (гранулы, пленки, бутылки и т.д.), цвета, точки плавления и др. может быть переработан этим методом без существенной подготовки сырья.

Одновременный крекинг нефтяных остатков и пластмасс позволяет достичь более высокой конверсии остатков в топливные фракции.

Выход светлых нефтепродуктов при гидрокрекинге мазута с добавками

полимеров составляет при одних и тех же условиях 90% против 70% без добавки полимеров. Наблюдается синергетический эффект.

В основе предлагаемого процесса лежат следующие соображения:

– нефтяные остатки представляют собой коллоидно-дисперсную систему, в масляной фазе которой растворены высокомолекулярные твердые структуры (асфальтены) с низким отношением Н/С. Эти структуры осаждаются в виде кокса при термической обработке благодаря образованию радикальных фрагментов с сильной тенденцией к конденсации и рекомбинации;

– осаждение кокса можно избежать насыщением водородом свободных валентностей фрагментов;

– пластмассы имеют высокое отношение Н/С. В результате гидрокрекинга ПЭ и ПЭТФ деполимеризуются в более простые нетоксичные соединения парафинового, олефинового, ароматического ряда углеводородов, смесь которых подвергается дальнейшей переработке совместно с продуктами мазута с получением топливных фракций;

– при гидрокрекинге мазута и пластмасс отношение Н/С сырья и, таким образом, ресурсы водорода значительно возрастают. Более того, чрезвычайно реакционноспособные продукты крекинга пластмасс способствуют стабилизации асфальтовых фрагментов, имеющих тенденцию к коксообразованию.

– в результате проведенных исследований нами предложена новая экологическая чистая и экономически рациональная технология утилизации отходов разных видов пластмасс (ПЭ, ПЭТФ) путем гидрокрекинга с мазутом в присутствии сус-пендированного катализатора в топливные дистилляты со степенью превращения до 90% (без рециркуляции остатка).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пилунов Г.А., Михитарова З.А., Цейтлин Г.М. Переработка отходов полиэтилен-терефталата. //Химическая промышленность. 2001. №6. С. 22–28.
2. Бензин из пластмассы. Коротко о науке и технике. БИНТИ (Бюро иностранной научно-технической информации). // Наука и жизнь. 2004. № 12. С. 251.

**MÜXTƏLİF POLİMER TULLANTILARININ MAZUTLA BİRGƏ HİDROKREKİNGİ
VASİTƏSİLƏ UTİLİZASİYASI**

G.S.Muxtarova

Motor yanacaqaları almaq məqsədi ilə müxtəlif polimer tullantılarının suspenzləşdirilmiş katalizatorların iştirakı ilə mazutla birgə hidrokreking prosesi vasitəsilə utilizasiyası texnologiyası işlənilib hazırlanmışdır. Göstərilmişdir ki, açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı polimer əlavə etmədən 70%-ə qarşı, bir keçidə 90% təşkil edir.

Açar sözlər: utilizasiya, polietilenterefalat, suspenzləşmiş katalizator, hidrokreking, mazut

**UTILIZATION OF VARIOUS POLYMER WASTE THROUGH THEIR JOINT
HYDROCRACKING WITH MAZUT**

G.S.Mukhtarova

A technology of utilization of waste of various kinds of plastics by means of their joint hydrocracking with mazut in the presence of suspended catalyst has been worked out. A yield of light products makes up 90 % against 70 % without addition of polymers per one pass.

Keywords: *utilization, polyethylenterephthalat, suspended catalyst, hydrocracking, mazut*

Поступило в редакцию 27.03.2011