

А. И. Юсевич, доц., канд. хим. наук;
К. И. Трусов, ассист.;
Е. М. Осипёнок, ассист. (БГТУ, г. Минск)

ГИДРООЧИСТКА ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ШИННОЙ РЕЗИНЫ НА НИКЕЛЬМОЛИБДЕНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Шины имеют сложный состав, включающий каучук, наполнитель (технический углерод или аморфный кремнезем), текстиль и разнообразные химические добавки. Поскольку компоненты шин устойчивы к теплу, электричеству, химикатам и бактериям, их трудно утилизировать.

В настоящее время на переработку шин в другие вещества и материалы приходится 52%, а на рекуперацию энергии (в основном в цементных печах) – 40% утилизируемых шин [0]. Использование отработавших шин в качестве топлива в цементных печах или паровых турбинах создает экологические проблемы из-за выбросов SO_x , NO_x , летучих органических соединений, ПАУ, диоксинов и других вредных соединений.

В свете вышесказанного существует острая необходимость в новых технологиях переработки изношенных шин, а пиролиз может предложить экологически безопасный способ преобразования утильных автопокрышек в продукты с добавленной стоимостью: водород, метан, этилен, пиролизное масло и углеродный остаток [0]. При этом возможность производить транспортные топлива из пиролизного масла весьма привлекательна с точки зрения экономии первичных энергоресурсов.

Однако жидкие продукты пиролиза шинной резины не соответствуют требованиям, предъявляемым к автомобильным топливам, по ряду показателей и, в первую очередь, по содержанию непредельных углеводородов и серы [3]. Поэтому разработка методов гидрооблагораживания жидких продуктов пиролиза отработавших автомобильных шин является актуальной.

Объектом исследования выступали жидкие продукты, полученные при пиролизе измельченной шинной резины на основе изопренового каучука в реакторе шнекового типа в токе азота при температуре 500°C. Из пиролизного масла выделяли узкие фракции: бензиновую (н.к.–180°C) и дизельную (180–315°C) – путем атмосферно-вакуумной перегонки. Полученные фракции подвергали гидроочистке на никельмолибденовом катализаторе НУТ 1119 UOP при 350°C и 100 бар в

качающемся автоклаве Рагг 4923 объемом 250 мл. Гидроочищенные фракции сопоставляли с исходными фракциями на основании их инфракрасных спектров (рисунки 1 и 2) и по ряду показателей (таблица).

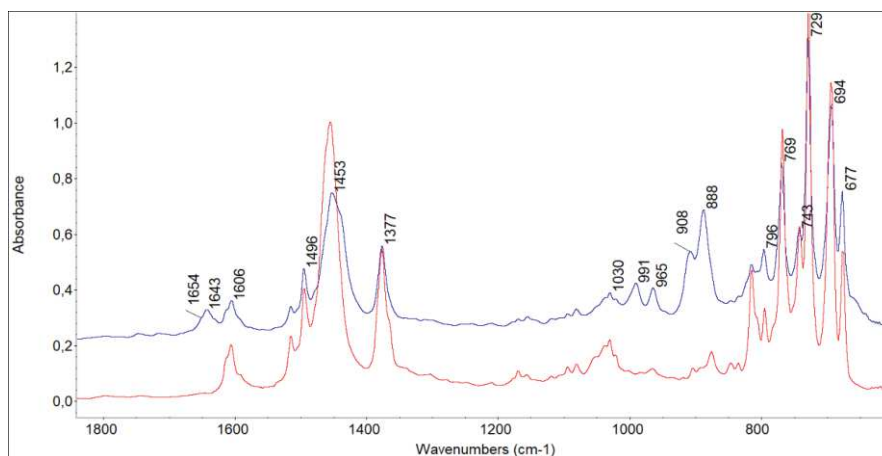


Рисунок 1 – Фрагменты ИК-спектров бензиновой фракции жидких продуктов пиролиза шинной резины до (верхний спектр) и после (нижний спектр) гидроочистки на никельмолибденовом катализаторе

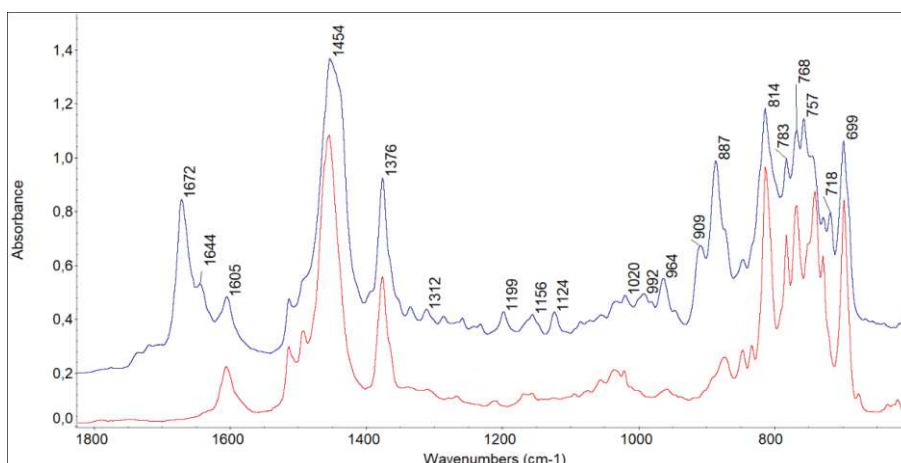


Рисунок 2 – Фрагменты ИК-спектров дизельной фракции жидких продуктов пиролиза шинной резины до (верхний спектр) и после (нижний спектр) гидроочистки на никельмолибденовом катализаторе

При гидротермической обработке бензиновой фракции жидких продуктов пиролиза на никельмолибденовом катализаторе практически полностью удаляются олефиновые углеводороды, т. к. в ИК-спектрах исчезают все полосы алкенов: концевых винильных групп ($\nu_{C=C}$ при 1643 см^{-1} , δ_{CH} при 991 и 908 см^{-1}), винилиденовых групп ($\nu_{C=C}$ при 1654 см^{-1} и δ_{CH} при 888 см^{-1}).

Ароматические углеводороды на катализаторе не гидрируются: полоса $C_{ar}-C_{ar}$ при 1606 см^{-1} сохраняется в спектре. Более того, интенсивность этой полосы заметно увеличивается, что может свидетельствовать о повышении концентрации аренов в результате термической обработки пиролизата.

**Таблица – Характеристики бензиновой и дизельной фракций
пиролизата шинной резины до и после гидроочистки
на никельмолибденовом катализаторе**

Показатель	Бензиновая фракция		Дизельная фракция	
	до гидро- очистки	после гид- роочистки	до гидро- очистки	после гидро- очистки
Плотность, кг/м ³ , при 20°C	812	835	907	918
Йодное число, г I ₂ /100 г	113,7	4,3	98,8	0
Кислотное число, мг КОН/г	2,48	0	0,99	0
Показатель преломления при 20°C	1,4721	1,4696	1,5127	1,5208
Содержание серы, мас. %	0,36	0,02	0,73	0,04
Теплота сгорания, кДж/кг	44079	43794	43045	43096
Средняя молекулярная масса	98,0	125,4	140,7	133,6
Анилиновая точка, °C	24	24	28	23

В ИК-спектре исходной дизельной фракции, как и в спектре бензиновой фракции, присутствуют полосы поглощения концевых винильных групп ($\nu_{C=C}$ при 1644 см^{-1} , δ_{CH} при 992 и 909 см^{-1}), однако полоса $\nu_{C=C}$ винилиденовых групп при 1654 см^{-1} перекрывается интенсивной полосой валентных колебаний трансэтиленовых групп при 1672 см^{-1} .

Тем не менее, об одновременном присутствии обеих групп в молекулярных структурах дизельной фракции говорит наличие в спектре полос деформационных колебаний при 887 см^{-1} (винилиденовая группа) и 964 см^{-1} (трансэтиленовая группа). При гидрировании дизельной фракции пиролизата на никельмолибденсульфидном катализаторе снижаются практически до нуля интенсивности большинства олефиновых полос. При этом ароматические соединения, как и в случае бензиновой фракции, не гидрируются, т.к. полоса $C_{ar}-C_{ar}$ при 1605 см^{-1} остается неизменной.

Йодное число бензиновой фракции пиролизата после гидроочистки уменьшилось на 96%, йодное число дизельной фракции снизилось до нуля. Наиболее очевидной причиной уменьшения йодного числа является гидрирование двойных связей олефинов и диенов. Однако следует отметить возможность протекания в условиях гидроочистки и других реакций, приводящих к уменьшению концентрации двойных связей, например, реакции диенового синтеза.

Плотность бензиновой фракции пиролизата после гидротермической обработки возросла несмотря на то, что в результате гидрирования происходит насыщение непредельных связей. Основной причиной, по-видимому, является утяжеление фракционного состава бензина в результате сдвиги наиболее летучей его части с водородом при сбросе остаточного давления из реактора. Косвенным подтверждением

ем этого является увеличение средней молекулярной массы бензиновых фракций после гидрирования.

Плотность дизельной фракции пиролизата в результате гидроочистки также увеличилась, что может быть связано с побочным протеканием реакций циклизации и дегидроконденсации с образованием полиароматических углеводородов. В пользу этого свидетельствуют возросший показатель преломления и сниженное значение анилиновой точки гидрогенизата (таблица).

Гидроочистка снижает до нуля кислотное число обеих фракций пиролизата, что говорит о высокой активности катализатора в гидрировании кислородсодержащих соединений. Кроме того, никельмолибденовый катализатор оказался весьма эффективен в гидрообессеривании: и в бензиновой, и в дизельной фракции содержание серы уменьшилось на 94%.

Следует, однако, отметить, что гидроочищенные пиролизные фракции не соответствуют требованиям стандартов на товарные топлива, в которых максимальное содержание серы лимитируется величиной 0,001 мас. %. Очевидно, необходима двухступенчатая гидроочистка для доведения показателей пиролизатов шинной резины до нормативных значений.

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Энергетические и ядерные процессы и технологии».

ЛИТЕРАТУРА

1. Laghezza M., Papari S., Fiore S., Berruti F. Techno-economic assessment of the pyrolysis of rubber waste // Energy. – 2023. – Vol. 278, Part A. – 127841.
2. Gyung-Goo Choi, Su-Hwa Jung, Seung-Jin Oh, Joo-Sik Kim. Total utilization of waste tire rubber through pyrolysis to obtain oils and CO₂ activation of pyrolysis char // Fuel Processing Technology. – 2014. – Vol. 123. – P. 57–64.
3. Юсевич А. И., Кузёмкин Д. В., Осипёнок Е. М., Жолнеркевич В. И., Барановская А. С. Состав и свойства жидких продуктов пиролиза шинной резины // Технология органических веществ : материалы 87-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 31 января – 17 февраля 2023 г. – Минск : БГТУ, 2023. – С. 190–192.