

А. И. Юсевич, канд. хим. наук, доц.,
К. И. Трусов, ассист., Е. М. Осипёнок, ассист.,
Д. В. Кузёмкин, канд. тех. наук, зав. каф.
(БГТУ, г. Минск)

ГИДРИРОВАНИЕ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНА

За последние два десятилетия количество пластиковых отходов в мире увеличилось со 180 до почти 400 млн т, и, как ожидается, к 2060 году достигнет 1 млрд т [1]. Учитывая, что около 40 % в структуре накапливающихся отходов приходится на полимерную упаковку, сокращение ее использования и вторичная переработка являются приоритетом.

Главная проблема переработки полимерных отходов связана с многообразием полимеров и заключается в сложности и высокой стоимости их сортировки и предварительной обработки. Для различных отсортированных полимерных отходов следует выбирать разные схемы переработки. Выделяют 3 основных направления переработки: вторичное использование, химический рециклинг и производство энергии путем сжигания. Считается [2], что сильно загрязненные и смешанные пластиковые отходы экономически наиболее целесообразно сжигать с получением энергии. Чистые и индивидуальные полимеры предпочтительны для вторичного использования путем физико-механической переработки. Химическая переработка полимеров, в свою очередь, позволяет наиболее полно реализовать принцип замкнутого использования материальных ресурсов [3].

Наибольшая часть товарных пластиков – это полимеры на основе олефинов, такие как полиэтилен высокой и низкой плотности, полипропилен [4]. Эти полимеры трудно подвергаются деполимеризации, поскольку построены на основе углеродных цепей с прочными ковалентными связями. Основным методом химической переработки полиолефинов является термический пиролиз [3]. Образующиеся при этом низкомолекулярные углеводороды имеют широкий фракционный состав и высокое содержание непредельных соединений, затрудняющих их дальнейшую переработку или использование. Поэтому разработка эффективных методов гидрирования продуктов пиролиза полиолефинов является актуальной задачей.

Объектом исследования выступали жидкие продукты пиролиза расплава полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки 15803-020 (ГОСТ 16337-77). Пиролиз расплава полиэтилена осуществляли при

температуре 400°C и атмосферном давлении в среде аргона на лабораторной установке простой перегонки. Пары продуктов деструкции непрерывно отгоняли из куба и конденсировали в воздушном холодильнике. Конденсат (жидкие продукты пиролиза) собирали в мерном цилиндре, установленном на технических весах. Выход жидкого пиролизата составил 78,7% мас.

Жидкие продукты пиролиза полиэтилена подвергали гидрированию на алюмоплатиновом катализаторе в качающемся автоклаве Parag 4923 при 100–200 °C и 100–130 бар в течение 6 ч. По окончании заданного времени реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, сбрасывали из него остаточное давление и после вскрытия отфильтровывали жидкие продукты гидрирования от катализатора. Выход гидрогенизата составил 90,8% мас. Изменения химического состава пиролизата до и после гидрирования исследовали методом ИК-спектроскопии на приборе ФСМ 1202 в диапазоне волновых чисел от 600 до 4000 см⁻¹ на приставке многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) (рисунок 1).

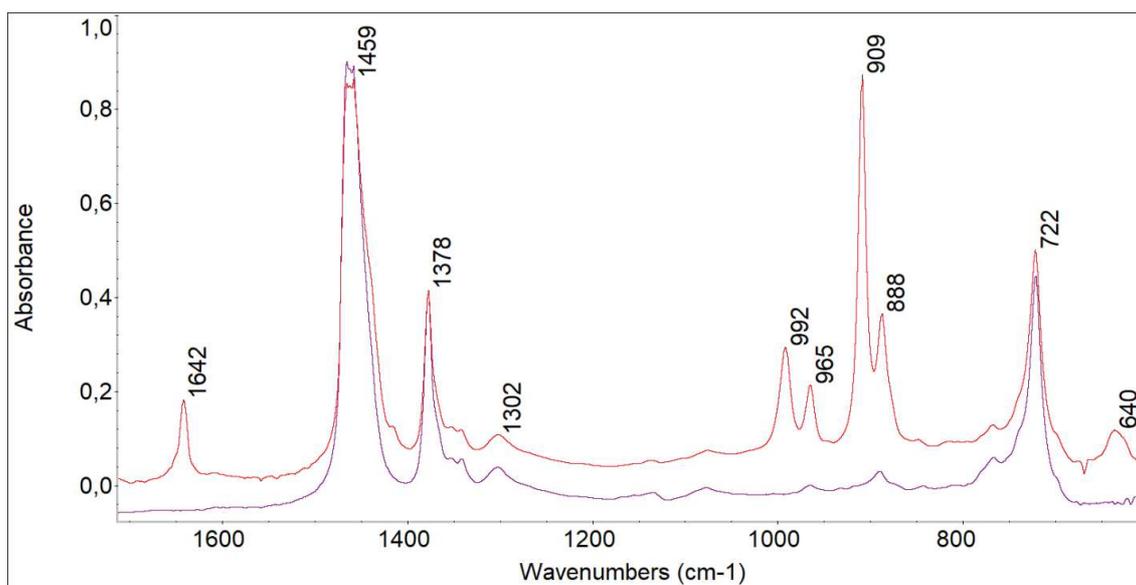


Рисунок 1 – Фрагменты ИК-спектров жидких продуктов пиролиза полиэтилена до (вверху) и после (внизу) гидрирования на алюмоплатиновом катализаторе

В ИК-спектре исходного пиролизата полиэтилена присутствуют полосы поглощения непредельных связей, образовавшихся в результате термодеструкции полиэтилена: концевые винильные группы – $\nu\text{C}=\text{C}$ при 1642 см⁻¹, δCH при 992 и 909 см⁻¹; транс-этиленовые группы алифатических цепей – δCH при 965 см⁻¹; концевые метиленовые (винилиденные) группы – δCH при 888 см⁻¹; цис-этиленовые группы циклоалкенов – δCH при 640 см⁻¹ [5]. При гидрировании пиролизата

на алюмоплатиновом катализаторе практически полностью удаляются олефиновые углеводороды, т.к. в ИК-спектрах исчезают все полосы поглощения непредельных связей.

Состав пиролизата полиэтилена до и после гидрирования определяли методом газовой хроматографии на приборе Asicotech M3 с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой WM-5MS (длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, неподвижная фаза – 5% фенил, 95% диметилполисилоксан, толщина фазы 0,25 мкм). В качестве газа-носителя использовали гелий. Расход газа-носителя через колонку составлял 2 мл/мин. Объем пробы – 1 мкл, сброс пробы при вводе – 50:1. Температура испарителя – 300°C, температура детектора – 320°C. Температуру колонки поднимали от 35 до 320°C со скоростью 10°C/мин, затем поддерживали постоянной в течение 20 мин. Отнесение пиков на хроматограммах образцов (рисунок 2) к соответствующим углеродным числам осуществляли по времени выхода путем сопоставления с хроматограммой стандартной смеси парафинов Supelco ASTM D2887.

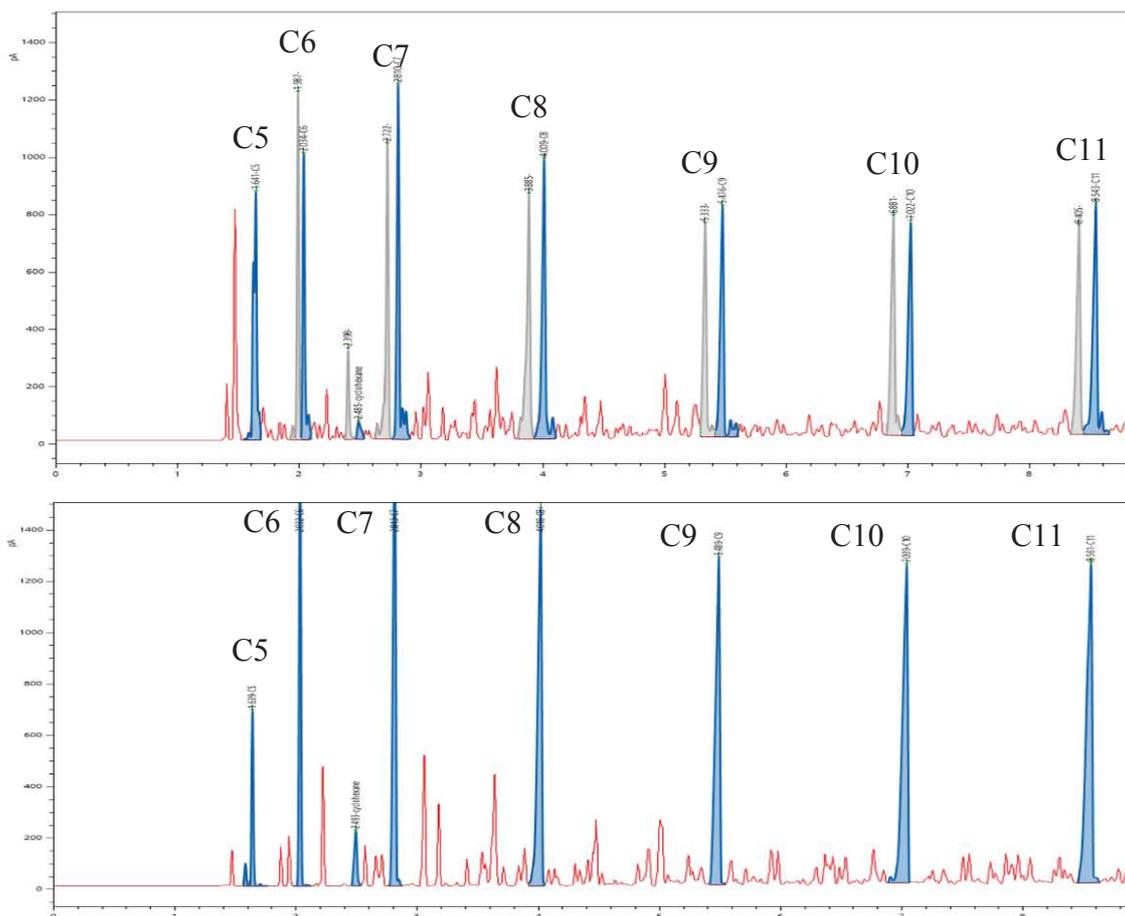


Рисунок 1 – Фрагменты хроматограмм жидких продуктов пиролиза полиэтилена до (вверху) и после (внизу) гидрирования на алюмоплатиновом катализаторе

Пиролизат представляет собой фракцию углеводородов состава от C₅ до C₄₀, преимущественно состоящую из алкенов и алканов линейного строения. В результате гидрирования пиролизата пики алкенов исчезали, а интенсивность соответствующих пиков парафинов увеличивалась.

Полученные результаты согласуются с литературными данными [6] о механизме пиролиза полиэтилена при атмосферном давлении, который приводит преимущественно к образованию алканов и алкенов.

Таким образом, в результате пиролиза полиэтилена высокого давления и последующего гидрирования жидкого пиролизата можно получать широкую углеводородную фракцию, преимущественно состоящую из насыщенных углеводородов нормального строения. Гидрогенизат может найти применение в производстве деароматизированных углеводородных растворителей. Из гидрогенизата можно также выделять n-парафины, востребованные в качестве сырья для нефтехимического синтеза.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. The World Is Flooded With Plastic Waste [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.statista.com/chart/32385/global-plastic-waste-production-by-application>. – Дата доступа: 05.02.2025.
2. Chemical recycling of polyolefins: a closed-loop cycle of waste to olefins / L. Zou, R. Xu, H. Wang [et al.] // National Science Review. – 2023. – Vol. 10, No. 9.
3. Chemical Recycling [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/chemical-recycling-101.aspx>. – Дата доступа: 05.02.2025.
4. Review of polymer technologies for improving the recycling and upcycling efficiency of plastic waste / H. Jung, G. Shin, H. Kwak [et al.] // Chemosphere. – 2023. – Vol. 320. – P. 138089.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
6. Cheng L., Gu J., Wang Y. Polyethylene high-pressure pyrolysis: Better product distribution and process mechanism analysis // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 385. – P. 123866.