

УДК 678.4:658.567; <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2024-5.20>

<http://orcid.org/0000-0003-4962-6330>

<https://orcid.org/0009-0005-3466-5494>

ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ОТХОДОВ И ОТХОДОВ ШИН В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА МАЗУТА



Т.А. МАММАДОВА¹,
доктор технических наук,
профессор,
mammadova.tarana63@gmail.com



Р.Т. САМАДОВ²,
докторант,
rafaellsamedov@gmail.com

¹ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ИМ. Ю.Г. МАМЕДАЛИЕВА
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ АЗЕРБАЙДЖАНА
Азербайджан, г. Баку, проспект Ходжалы, 30

²БАКИНСКАЯ ВЫСШАЯ ШКОЛА НЕФТИ
Азербайджан, г. Баку, Новое Сальянское Шоссе, 25

Термический крекинг в настоящее время является одним из наиболее важных процессов, применяемых в нефтепереработке, поскольку он позволяет использовать значительно больший объем сырой нефти, преобразуя относительно высокомолекулярные вещества в топлива с высоким октановым числом. Варианты модификации данного процесса могут включать в себя применение различных добавок, таких как отработанные шины, полимерные отходы и другие материалы. Переработка полиэтиленовых отходов и отходов шин методом термического крекинга мазута является перспективным методом утилизации, который позволяет решить проблему утилизации отходов и одновременно получить ценные продукты, также способствуя сохранению природных ресурсов. Кроме того, это создает новые экономические возможности, такие как развитие отраслей переработки и производство вторичной продукции, что способствует более устойчивой и циклической экономике. Наконец, это помогает предприятиям соблюдать экологические нормативы, избегая возможных юридических проблем.

В данной работе исследован процесс термического крекинга мазута с содержанием в нем 10% масс. отходов полиэтилена низкого давления (ОПНД) и 5.0% масс. отработанной шинной крошки при температуре 450° С. Совместная реакция смеси мазута и полиэтиленовых и шинных отходов позволила увеличить выход бензиновой фракции

на 29.0% масс., при этом уменьшив выход дизельной фракции на 8.3% масс., с одновременным уменьшением выхода фракции тяжелого газойля на 20.7% масс. Бензиновая и дизельная фракции после процесса гидроочистки могут быть использованы в качестве компонентов товарных автомобильных топлив.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: углеводородное сырьё, термической крекинга, тяжелая нефть, полиэтиленовые отходы, шинная крошка, мазут

ПОЛИЭТИЛЕН ҚАЛДЫҚТАРЫ МЕН ШИНА ҚАЛДЫҚТАРЫН МАЗУТТЫҢ ТЕРМИЯЛЫҚ КРЕКИНГІ ПРОЦЕСІНДЕ ҚАЙТА ӨНДЕУ

Т.А.МАММАДОВА¹, техника ғылымдарының докторы, профессор,
mammadova.tarana63@gmail.com

Р.Т. САМАДОВ², докторант, *rafaellsamedov@gmail.com*

¹ӨЗІРБАЙЖАН ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІНІҢ
Ю.Г. МАМЕДАЛИЕВ АТЫНДАҒЫ МҰНАЙ-ХИМИЯ ПРОЦЕСТЕРІ ИНСТИТУТЫ,
Өзірбайжан, Баку қаласы, Қожалы даңғылы, 30

²БАКУ ЖОҒАРЫ МҰНАЙ МЕКТЕБІ,
Өзірбайжан, Баку қаласы, Жаңа Саян тас жолы, 25

Термиялық крекинга қазіргі уақытта мұнай өңдеуде қолданылатын неғұрлым маңызды процестердің бірі болып табылады, өйткені ол салыстырмалы түрде жоғары молекулалы заттарды жоғары октандық санды отынға айналдыра отырып, шикі мұнайдың едәуір үлкен көлемін пайдалануға мүмкіндік береді. Осы процесті түрлендіру нұсқалары пайдаланылған шиналар, полимерлік қалдықтар және басқа да материалдар сияқты әртүрлі қоспаларды қолдануды қамтуы мүмкін. Полиэтилен қалдықтары мен шина қалдықтарын мазуттың термиялық крекингі әдісімен қайта өңдеу қалдықтарды кәдеге жарату проблемасын шешуге және сонымен қатар табиғи ресурстарды сақтауға ықпал ете отырып, құнды өнімдерді алуға мүмкіндік беретін кәдеге жаратудың перспективалы әдісі болып табылады. Бұдан басқа, бұл қайта өңдеу салаларын дамыту және қайталама өнім өндіру сияқты жаңа экономикалық мүмкіндіктер жасайды, бұл неғұрлым орнықты және циклдік экономикаға ықпал етеді. Ақырында, бұл кәсіпорындарға ықтимал заңдық проблемаларды болдырмай, экологиялық нормативтерді сақтауға көмектеседі.

Бұл жұмыста мазуттың 10% массасы бар термиялық крекинга процесі зерттелді. төмен қысымды полиэтилен қалдықтары (ОПНД) және массаның 5.0% 450° С температурада пайдаланылған шиналық ұнтақ. Мазут пен полиэтилен және шина қалдықтары қоспасының бірлескен реакциясы бензин фракциясының шығымын 29.0% масс.% -ға ұлғайтуға мүмкіндік берді, бұл ретте дизель фракциясының шығымын 8.3% масс.% -ға азайтып, бір мезгілде ауыр газойль фракциясының шығымын 20.7% масс. Бензинді және дизельді фракциялар гидротазалау процесінен кейін тауарлық автомобиль отындарының компоненттері ретінде пайдаланылуы мүмкін.

ТҮЙІНДІ СӨЗДЕР: көмірсутек шикізаты, термиялық крекинга, ауыр мұнай, полиэтилен қалдықтары, шина ұнтағы, мазут.

RECYCLING OF POLYETHYLENE WASTE AND WASTE TIRES IN THE PROCESS OF THERMAL CRACKING OF FUEL OIL

T.A. MAMMADOVA¹, Doctor of Technical Sciences, Professor, *mammadova.tarana63@gmail.com*
R.T. SAMADOV², PhD Candidate, *rafaellsamedov@gmail.com*

¹INSTITUTE OF PETROCHEMICAL PROCESSES NAMED AFTER ACAD. Y.G. MAMMADALIYEV OF MINISTRY OF SCIENCE AND EDUCATION OF AZERBAIJAN, 30 Khojaly Avenue, Baku, Azerbaijan

²BAKU HIGHER OIL SCHOOL, New Salyan Highway 25, Baku, Azerbaijan

Thermal cracking is currently one of the most important processes used in petroleum refining, as it allows a much larger volume of crude oil to be utilized, converting relatively high molecular weight substances into high octane fuels. Options for modifying this process may include the use of various additives such as waste tires, polymer waste, and other materials. The recycling of polyethylene waste and waste tires by thermal cracking of fuel oil is a promising method of utilization that solves the problem of waste disposal and simultaneously obtains valuable products, also contributing to the conservation of natural resources. It also creates new economic opportunities, such as the development of recycling industries and the production of secondary products, which contributes to a more sustainable and cyclical economy. Finally, it helps enterprises to comply with environmental regulations, avoiding possible legal problems.

In this paper, the thermal cracking process of fuel oil containing 10% wt.% of waste low-pressure polyethylene (LPLPE) and 5.0wt.% of waste tire crumb at 450° C was investigated. The co-reaction of the fuel oil mixture with polyethylene and tire waste increased the yield of gasoline fraction by 29.0wt.%, while decreasing the yield of diesel fraction by 8.3% wt. %, while decreasing the yield of heavy gas oil fraction by 20.7wt.%. Gasoline and diesel fractions after hydrotreating can be used as components of commercial automobile fuels.

KEY WORDS: hydrocarbon feedstock, thermal cracking, heavy oil, polyethylene waste, tire crumb, fuel oil

Введение. Тяжелая нефть – богатейший ресурс, составляющий 70% мировых запасов. Она имеет низкий класс API (< 20°), высокую вязкость, низкое соотношение водорода к углероду, высокую нерастворимость, высокое содержание асфальтенов и серы. Вышеперечисленные физические свойства являются основными проблемами при добыче, транспортировке, а также переработке тяжелой нефти [1-6]. Тяжелые нефти редко бывают химически однородными, что объясняет широкую вариативность их состава. Несмотря на эти сложности, она остается необходимым ресурсом для удовлетворения растущего мирового спроса. С увеличением потребления нефти и снижением добычи более легких сортов нефти становится все более важным развитие технологий для добычи и переработки тяжелых нефтей, таких как сланцевые и смешанные.

Апгрейдинг, или облагораживание тяжелых нефтей, направлено на производство жидкого продукта облегченного состава. Термический крекинг является одним из методов переработки тяжелых нефтей. В этом методе тяжелая нефть подвергается нагреванию до высоких температур в отсутствие кислорода. Это приводит к разложению тяжелых углеводородов на более легкие фракции. Термический крекинг может быть осуществлен в висбрекингových печах или специальных реакторах [7].

На сегодняшний день увеличение числа автомобилей и расцвет резиновой промышленности привели к росту мирового спроса на резину. Имеет значение отметить, что ежегодно по всему миру продается примерно 1.5 миллиарда шин, приблизительно половина из которых выбрасывается без какой-либо обработки [8].

Основные методы обработки отходов автомобильных шин включают в себя переборку шин, использование тепловой энергии и пиролиз. Резиновые изделия

больше не могут использоваться для производства новых резиновых товаров после двух или трех переработок, поэтому их в конечном итоге приходится утилизировать. Процесс производства регенерированной резины сложен, и если образующиеся при нем отходы не обрабатывать должным образом, это может вызвать серьезный вред окружающей среде.

В настоящее время широко исследуются процессы вторичной переработки отходов полимеров в смеси с тяжелыми нефтяными фракциями, что позволяет совмещать процесс их утилизации с получением целевых продуктов переработки использованных нефтяных фракций. Выбор оптимальных условий проведения процесса должен обеспечивать достаточную степень превращения тяжелой нефтяной фракции при достаточно мягких условиях (до 450-500° С), так как более высокие температуры способны вызвать образование продуктов уплотнения при деструкции полимерных отходов [9-15].

Материалы и методы исследования. Принимая во внимание вышесказанное, были проведены процессы термического крекинга мазута в чистом виде, а также при добавлении шинной крошки и полиэтилена в количестве 5%масс. и 10%масс. при температуре 450° С. Эксперименты были проведены во вращающемся автоклаве емкостью 1л с предварительным выдерживанием полимерных отходов в мазуте в течении 3 часов при интенсивном перемешивании сырьевой смеси при температуре 120° С. Качественные показатели использованного мазута приведены в *таблице 1*.

Таблица 1 – Качественные показатели использованного мазута

показатели	
Плотность при 20 °С, кг/м ³	940.8
Элементный состав:	
Сера, м.ч.	4000
азот, м.ч.	2200
водород, % мас.	12.0
углерод, % мас.	83.5
кислород, % мас.	1.9
Начало кипения °	345
Фракционный состав, %мас.	
до 350 °С	1.8
фр. 350-400 °С	1.5
фр. 400-450 °С	14.0
фр. 450-500 °С	18.5
фр. >500 °С	64.2
Содержание смол, % масс.	10.5
Содержание асфальтенов, % масс.	2.6
Кинематическая вязкость при 100 °	18.3
Зольность, % масс.	0.08
Температура застывания, °	+23
Средняя молекулярная масса	480

Результаты и обсуждение. Материальный баланс процесса термического крекинга мазута, а также мазута при содержании в нем 10% масс. отходов полиэтилена и 5.0% масс. отработанной шинной крошки приведен в *таблице 2*.

Таблица 2 – Материальный баланс процесса термического крекинга мазута в чистом виде и при добавлении в его состав 10.0% масс. полиэтилена и 5.0% масс. шинной крошки

Показатели	Сырье термического крекинга	
	мазут	Мазут +5.0% шинная крошка +10.0% полиэтилен
Взято, % масс		
мазут	100	85
Шинная крошка	0	5
полиэтилен	0	10
Получено, % масс.		
Углеводородные газы, % масс, в том числе:	13.2	12.8
CH ₄	5.1	6.4
C ₂ H ₄	2.6	7.1
C ₂ H ₆	4.3	3.8
C ₃ H ₆	19.3	17.5
C ₃ H ₈	6.2	5.9
ΣC ₄ H ₁₀	24.6	17.8
ΣC ₄ H ₈	37.9	41.5
фр н.к.-200	16.7	19.8
200-350	26.2	29.4
Σбенз+диз	42.9	49.2
>350	38.7	31.4
кокс	3.8	4.8
потери	1.4	1.8
всего	100	100

Анализ материального баланса процесса термического крекинга мазута показывает, что выход светлых фракций составляет 42.9% масс., содержание непрореагировавшего мазута в составе катализатора составляет 38.7% масс. Однако, добавление в его состав 10% масс. полиэтиленовых отходов и 5.0% масс. отработанной шинной крошки приводит к некоторому увеличению выхода светлых фракций (суммарно на 6.3% масс.) и практически соответственному уменьшению остаточной фракции, выкипающей выше 350°С. Ожидаемо увеличивается количество кокса (на 1%), несколько уменьшается количество углеводородных газов, полученных в процессе. Анализ состава полученных газов показывает, что добавление в состав перерабатываемого мазута указанных полимерных отходов приводит к увеличению в их состав содержания ненасыщенных газов C₂-C₄.

Качественные показатели полученных в процессе бензиновых и дизельных фракций представлены в *таблице 3*.


Таблица 3 – Качественные показатели полученной жидкой фракции (катализата) и фракций, выделенных из нее при переработке мазута / и его смеси с 5.0% шинной крошки +10.0% полиэтиленовых отходов

Показатели	Фракции			
	Полученный катализат	Фр н.к.-200°C	Фр. 200-350°C	Фр. >350°C
Плотность при 20 °С, кг/м ³	868.0/859.4	746.0/741.8	850.7/848.6	890.4./887.6
Температура застывания, °С	-2.0/-6	-58/-60	-34/-36	14/6
Температура вспышки, °С	45/48	35/37	68/69	79/83
Йодное число, гJ2/100 г	24.6/32.6	35.7/49.6	12.4/21.6	6.8/9.2
Содержание общей серы, % масс.	0.2865/0.2941	0.1658/0.1752	0.0984/0.1230	0.3124/0.3265
Кислотное число, мг КОН/1 г	0.11/0.24	0/0	0.18 / 0.45	1.41/1.54
Коэффициент преломления	1.4764/1.4896	1.3659/1.3712	1.4152 /1.4187	1.5265/1.5328
Углеводородный состав, % масс.				
ароматические	-	21.4/ 25.6	24.6/28.1	45.8/54.2
непредельные	-	17.6/28.6	1.2/6.2	0/2.8
Парафино-нафтеновые	-	61.0/45.8	74.2/65.7	54.2/43

Анализ данных *таблицы 3* показывает, что добавление в состав перерабатываемого мазута указанных полимерных и шинных отходов приводит к изменению углеводородного состава полученных бензиновых и дизельных фракций. Так, увеличивается содержание ароматических и непредельных углеводородов, уменьшается содержание парафинор-нафтеновых. Из-за высокого содержания серы, для использования полученных светлых фракций в качестве компонентов топливных требуется стадия предварительной гидроочистки.

Закключение и выводы. Из материального баланса процесса термического крекинга мазута возможны следующие заключения. Добавление 10% по массе полиэтиленовых отходов и 5% по массе использованной шинной крошки приводит к увеличению выхода светлых фракций на 6.3% по массе и практически эквивалентному снижению количества остаточной фракции, кипящей выше 350°C. Также наблюдается рост количества кокса на 1% и небольшое снижение объема углеводородных газов, образующихся в процессе. Анализ состава полученных газов показывает, что введение полимерных отходов в перерабатываемый мазут способствует увеличению содержания ненасыщенных углеводородов C2-C4.

Таким образом, результаты экспериментов подтвердили возможность одновременного получения "зеленого дизеля" и "зеленого бензина" путем обработки мазута с шинной крошкой и отработанным полиэтиленом в процессе термического крекинга при температуре 450°C. После проведения процесса гидроочистки бензиновая и дизельная фракции получают улучшенные характеристики, такие как пониженное содержание серы и других примесей. Это позволяет использовать их

в качестве компонентов товарных автомобильных топлив, соответствующих современным экологическим и эксплуатационным стандартам. Таким образом, переработка мазута с добавлением полимерных отходов не только повышает экономическую эффективность процесса, но и способствует утилизации отходов, превращая их в высококачественные продукты. 

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Eskin D., Mohammadzadeh O., Akbarzadeh K. Reservoir impairment by asphaltenes: A critical review // *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2017. – Vol. 94. – PP. 1202-1217.
- 2 Varfolomeev M.A., Yuan C., Ancheyta J. Catalytic in-Situ Upgrading of Heavy and Extra-Heavy Crude Oils // *John Wiley & Sons*, 2023. – Vol 14. – PP. 245-259.
- 3 Martínez-Palou, R., de Lourdes Mosqueira, M., Zapata-Rendón, B., Mar-Juárez, E., Bernal-Huicochea, C., de la Cruz Clavel-López, J., Aburto, J. Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review // *J. Pet. Sci. Eng.*, 2011. – Vol. 75. – PP. 274–282.
- 4 Homayuni, F., Hamidi, A. A., Vatani, A. An experimental investigation of viscosity reduction for pipeline transportation of heavy and extra-heavy crude oils // *Pet. Sci. Technol.*, 2012. – Vol. 19. – PP. 1978-1988.
- 5 Xu, D., Deng, J., Lin, W., Li, C., Bai, L. Ultrasonic batch processing of ultra heavy oil for viscosity reduction on the industrial scale[C] // *Ultrasonics Symposium*, 2015. – Vol. 1. – PP. 443-450.
- 6 Sun, J. H., Zhang, F. S., Wu, Y. W., Liu, G. L., Li, X. N., Su, H. M., Zhu, Z. Y. Overview of emulsified viscosity reducer for enhancing heavy oil recovery // *Mater. Sci. Eng.*, 2019. – Vol. 479. – PP. 120-129.
- 7 Havard Devold. An introduction to oil and gas production, transport, refining and petrochemical industry // *Oil and gas production handbook*, 2013.
- 8 Thomas B.S., Gupta R.C. A comprehensive review on the applications of waste tire rubber in cement concrete // *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2016. – Vol. 54. – PP. 1323–1333.
- 9 Михайлова К. В. Современные технологии по переработке пластмассовых отходов. Молодой ученый, 2016, № 9.1 (113.1). с.49–50. [Mihaylova K. V. Sovremennie tehnologii po pererabotke plastmassovih othodov // *Molodoy uceniy*, 2016. – № 9.1 (113.1). S.49-50.]
- 10 Потапова Е. В. Проблема утилизации пластиковых отходов. Известия Байкальского государственного университета, 2018, Т. 28, № 4. с.535–544. [Potapova E. V. Problema utilizacii plastikovih othodov // *Izvestiya Baykalskogo universiteti*, 2018. Т. 28, № 4. S. 535-544.]
- 11 Шахова В.Н. и др. Современные технологии переработки полимерных отходов и проблемы их использования. Современные наукоемкие технологии, 2016, № 11-2. с.320–325. [Sharahova V. N. i dr. Sovremennie tehnologii ee pererabotki polimernih othodov i problemi ix ispolzovaniya // *Sovremennie naukoemkie tehnologii*, 2016, № 11-2. S. 320–325.]
- 12 Пшебельская Л.Ю., Ледницкий А.В. Эффективные Направления Переработки Пластиковых Отходов. Труды БГТУ, 2021, № 2, с.89-93. [Pshebelskaya L.Y., Ledninskiy A.V. Effektivniye napravleniya pererabotki plastikovix othodov // *Trudi BGTU*, 2021, № 2, S. 89-93.]
- 13 Davudov D., Moghanloo R.G. A systematic comparison of various upgrading techniques for heavy oil // *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017. – Vol. 156. – PP. 623-632.
- 14 Olga P., Vladimir K., Julia K., Allan N., Andres S. Co-pyrolysis of Estonian Oil Shale with Polymer Wastes // *ACS Omega*, 2021. – Vol. 6. – PP. 31658-31666.
- 15 Tiikma L., Luik H., Pryadka N. Co-pyrolysis of Estonian Shales with Low-Density Polyethylene // *Oil Shale*, 2004. – Vol. 21. – PP. 75-85.