

Т. Б. Минигалиев, А. Р. Мухтаров, В. П. Дорожкин

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА ТЕРМОДЕСТРУКЦИЮ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИЗОПРЕНА

Ключевые слова: 1,4-цис полиизопрен, резина, термодеструкция, резиновые смеси, релаксация

Исследована термодеструкция вулканизатов полиизопрена в газовой среде воздуха, аргона, углекислого газа. Обнаружено, что при увеличении температуры в от 600 до 700 °С доля газовой фракции растёт в среде воздуха и аргона, в присутствии углекислого газа эта доля снижается вдвое, способствуя образованию пирокарбона. Применение углекислого газа ограничивает образование полициклических ароматических углеводородов.

Keywords: 1,4-cis polyisoprene, rubber, thermal degradation, rubber stock, relaxation

Thermal degradation of cured stocks of polyisoprene in a gaseous fluid of air, an argon, a carbon dioxide is investigated. It is revealed that at temperature magnification in from 600 to 700 °C the fraction of gaseous fraction grows in pede air and an argon, in the presence of a carbon dioxide this fraction is slashed twice, promoting formation carbon. Carbon dioxide application confines formation of polycyclic aromatic hydrocarbons.

Введение

Быстрое развитие и смена автомобильного парка страны создает большую проблему утилизации отработанных автомобильных шин. На данный момент, технологии их переработки испытывают период становления. Одной из таких технологий является пиролиз.

Есть несколько работ, посвященных пиролизу или термодеструкции резин на основе полиизопрена. Например в университете Гамбурга исследователями В. Камински, К. Меннерих и З. Чанг была произведена оценка состава продуктов пиролиза резин с применением ректора псевдооживленного слоя. Было установлено, что процесс позволяет получить до 20-30% газа, 25-35% жидкой фракции и около 35-50% пирокарбона [4]. Полученный жидкий продукт содержал 22%мас. изопрена, и около 2-4% изобутилена.

Также исследователей интересует пиролиз отработанных шин в инертных газах, известен [1] вертикальный цилиндрический реактор с получением до 57,5 ± 0,75%мас. жидкой фракции и 30,5%мас. пирокарбона.

Есть попытки турецкими исследователями совместного пиролиза резин со смазочными маслами [6], позволяющие получить 7,4% газа, 47,4%мас. жидкой фракции, 42,0 % пирокарбона и 3,2% воды. Жидкость характеризовалась высоким содержанием лимонена (29,39%) и около 15% полициклических ароматических соединений. В работе [5] также описано получение лимонена в вакууме с содержанием в жидкой фракции 20-25% лимонена (дипентена).

Механизм образования дипентена подробно рассмотрен в работе [3]. Было установлено, что доля образования дипентена растёт с увеличением доли винильных звеньев. Типичный состав фракций пиролиза вулканизата полиизопрена рассмотрен в работах [7], [2].

В работе приведены результаты исследования, посвященные термодеструкции вулканизатов 1,4-цис полиизопрена в окислительной

(воздушной), инертной (аргон) и в среде углекислого газа.

Экспериментальная часть

Объектом исследования был вулканизат следующего состава: каучук - 100 мас.ч.; стеариновая кислота - 1,0; альтакс - 0,6; дифенилгуанидин - 3,0; оксид цинка - 5,0; неозон Д - 0,3; сера -- 1,0. Вулканизацию проводили при температуре 150 в течение 30 минут.

Процесс термодеструкции пиролиза резин на основе полиизопрена и проводили в цилиндрическом реакторе, описанном в статье [8]. Температура процесса варьировалась от 550 до 700 °С. Время термообработки до 60 минут.

Анализ состава газовых и жидких фракций проводили на хроматографе Agilent 6890, с капиллярной колонкой HP-PONA длина 50 м, газ-носитель гелий, расход 150 мл/мин, постоянное давление. Программирование температуры: начало 35 (30 минут), 2 °С /мин до 200 °С (10 минут). Испаритель 200 °С, деление 200/1, дозировка 0,5 мкл. Детектор ионизации пламени, температура 250 °С.

Обсуждение результатов

Термодеструкция каучука полиизоперна были рассмотрены ранее [9]. Результаты количественной обработки данных экспериментов по изучению термической деструкции вулканизатов полиизопрена в присутствии кислорода аргона и углекислого газа представлены на рисунках 1– 4.

Как видно из рисунка 1 при увеличении температуры деструкции в средах воздуха и аргона наблюдается рост выделяющихся газообразных продуктов деструкции: углекислого газа, метана, метилмеркаптана, этана, этилмеркаптана, этилена, пропана пропилена, изобутана, 1,3-бутадиена, 2-бутена, и килородсодержащих соединений в основном метанола и метанала. В бескислородной среде наблюдались продукты деструкции альтакса, и меркаптаны.

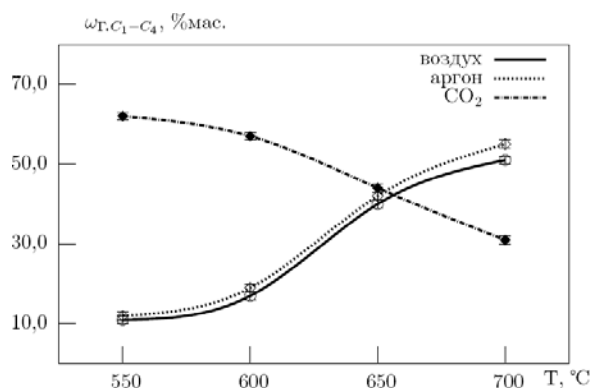


Рис. 1 - Доля газа, выделяющегося при термодеструкции вулканизатов на основе полиизопрена, в различных газовых средах в зависимости от температуры

В среде углекислого газа наблюдается обратное явление, связанное с большим образованием твёрдого пирокарбона.

Следует отметить, что в состав жидких фракций входят соединения с числом атомов углерода от 5 до 10: изопрен, 2-пентен, метилбутены, 1,3-циклопентадиен, 1,3-циклогексадиен, циклогексен, гексадиены, 1,3,5-гексатриен, 1-метил-1,3-циклопен-тадиен, бензол, метилпентены, диметилбутены, метилгексатриены, 1-метил-1,4-циклогексадиен, 1-метилциклогексен, толуол, 4-этилциклогексен, 1-этил-3-метилциклопентен, стирол, этилбензол, ксилолы, инден, метилстирол, триметилбензолы, этилметилбензолы, диметилоктадиены, метил-(метилэтил) бензолы, тетраметилбензолы, кислород-содержащие соединения (спирты, альдегиды, кетоны).

Установлено что в диапазоне температур от 550 до 600°C наблюдается устойчивый рост выхода от 10 до 50 % газовых фракций среде воздуха и рагона. В случае же углекислого газа наблюдается обратное а затем, в диапазоне 650-700°C в случае среды углекислого газа выход жидкости снижается до 30% (рис.1).

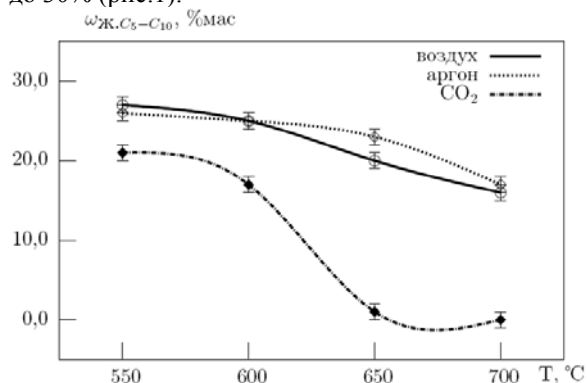


Рис. 2 - Доля жидкой фракции углеводородов (с числом атомов углерода от 5 до 10) выделяющейся при термодеструкции вулканизатов на основе полиизопрена в различных газовых средах в зависимости от температуры

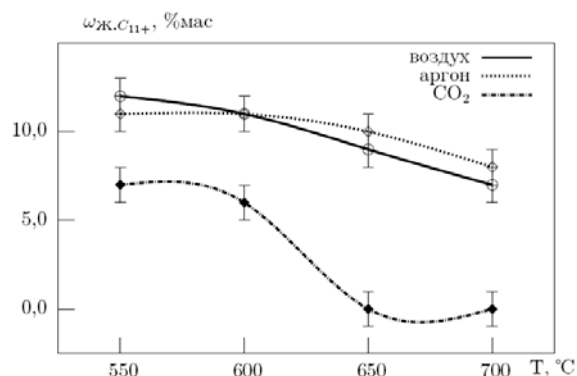


Рис. 3 - Доля тяжелой жидкой фракции углеводородов (с числом атомов углерода 11 и более), выделяющейся при термодеструкции вулканизатов на основе полиизопрена в различных газовых средах в зависимости от температуры

При этом доля полициклических ароматических соединений в жидкости, получаемой в газовых средах кислорода и аргона составляет практически 50% если соотнести данные рисунков 2 и 3.

Очевидно, углекислый газ стимулирует реакции переноса атом водорода с образованием пирокарбона при повышенных температурах. Это можно объяснить высокой скоростью реакций восстановления углекислого газа до угарного, с последующим обратным окислением до углекислоты. В данном случае свободные радикалы связываются в устойчивые соединения, тем самым снижается общая скорость деструкции, подавляя образование свободных газообразных молекул, являющихся переносчиками кинетической цепи. Тем самым наблюдается наращивание доли пирокарбона при повышении температуры деструкции 4.

В случае окисляющей и инертной среды, доля радикалов растёт, что и приводит к снижению доли пирокарбона с сохранением большой доли полициклической ароматики (рис. 3).

Применение восстанавливающей газовой среды существенно повышает выход лёгкой жидкой фракции на 20-30% до значений 85-95% от углеводородной составляющей каучука как это показано на рисунке 2.

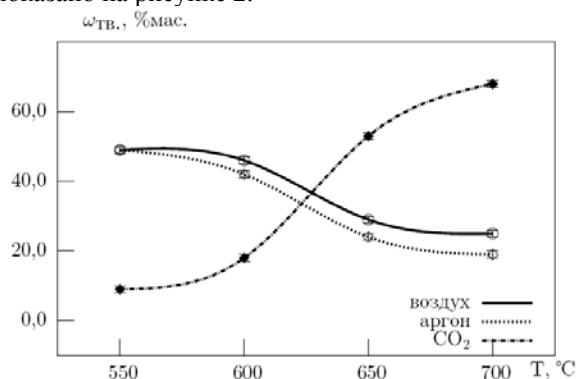


Рис. 4 - Доля твердого остатка выделяющейся при термодеструкции вулканизатов на основе полиизопрена в различных газовых средах в зависимости от температуры

Твердый остаток, представляющий собой пирокарбон (рис. 4), образуется в пределах 7-10%, только при температурах около 400 наблюдается образование пирокарбона до 25% от углеводородной части.

Как видно из рисунка 4 образование твердого остатка лежит в пределах 50-60% в случае среды углекислого газа. Или достигает 30% в случае аргона и воздуха.

Выводы

Исследована термодеструкция вулканизатов полиизопрена в газовой среде воздуха, аргона, углекислого газа. Обнаружено, что при увеличении температуры в от 600 до 700 °С доля газовой фракции растёт в среде воздуха и аргона, в присутствии углекислого газа эта доля снижается вдвое, способствуя образованию пирокарбона. Применение углекислого газа ограничивает

образование полициклических ароматических углеводородов.

Литература

1. W. Kaminsky, C. Mennerich, Z. Zhang, *J. Anal. Appl. Pyr.*, 85, 1-2, 334-337 (2009)
2. M. M. Barbooti, T. J. Mohamed, A. A. Hussain, F. O. Abas, *J. Anal. Appl. Pyr.*, 72, 1, 165-170 (2004)
3. S. Ucar, S. Karagoz, J. Yanik, *Fuel Proc. Tech.*, 87, 1, 53-58, (2005).
4. H. Pakdel, D. M. Pantea, C. Roy, *J. Anal. Appl. Pyr.*, 57, 1, 91-107, (2001)
5. M. J. Hackathorn, M. J. Brock, *J. of Pol. Sci. Part B: Pol. Lett.*, 8, 9, 617-625, (1970)
6. J. Xigao, L. Huiming, *J. Anal. Appl. Pyr.*, 3, 1, 49-57, (1981).
7. F. Chen, J. Qian, *Fuel*, 81, 16, 2071-2077, (2002).
8. О.А. Коробейникова, Т.Б. Минигалиев, В.П. Дорожкин, *Вестник КГТУ*, 14, 11, 195-201, (2011).
9. Т.Б. Минигалиев, О.А. Коробейникова, В.П. Дорожкин, *Вестник КГТУ*, 15, 18, 144-146, (2012).

© **В. П. Дорожкин** – докт. хим. наук, профессор кафедры химической технологии НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»; **Т. Б. Минигалиев** – канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», e-mail: minigaliev.tb@gmail.com; **А. Р. Мухтаров** – студент НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ».