

УДК 678.01: 539.2

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СМЕСИ ГУДРОНА С РЕЗИНОЙ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ГИДРОКОНВЕРСИИ

© 2023 г. А. У. Дандаев*, М. Я. Висалиев, Н. А. Кубрин, А. М. Гюльмалиев, Х. М. Кадиев

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991, Россия
E-mail: dandaev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 05.02.2023 г.

После доработки 14.04.2023

Принята к публикации 12.07.2023

На основе результатов термогравиметрического анализа (ТГА) гидроконверсии гудрона, шинной резины и ее смесей с гудроном в присутствии прекурсора наноразмерного катализатора показано, что термодинамические характеристики деструкции смеси зависят от содержания в них резины. Энергия активации E_a , вычисленная по кинетическим уравнениям на основе данных ТГА, оказалась наименьшей для смеси, содержащей 70 мас. % гудрона и 30 мас. % резины; в этом случае наблюдается повышение степени превращения при гидроконверсии и увеличение выхода дистиллятных продуктов. Проведен анализ выхода продуктов макрокомпонентов: парафино-нафтеновых, ароматических, смол и асфальтенов. Показано изменение химизма процесса гидроконверсии гудрона с резиной в зависимости от состава сырьевой смеси, обусловленное отклонением выхода продуктов гидроконверсии смеси от аддитивного выхода продуктов в отдельности от гудрона и резины.

Ключевые слова: гидроконверсия; гудрон; шинная резина; углеводороды; асфальтены; макрокомпоненты; деструкция; химизм превращения; кинетика

DOI; 10.56304/S2414215823010069; EDN: IRHZLG

Ухудшение экологической ситуации, связанное с повышением негативного воздействия генерируемых человечеством отходов на окружающую среду и здоровье населения, наряду с истощением невозобновляемых сырьевых ресурсов, обуславливает актуальность исследований, направленных на создание способов безопасной и экономически эффективной утилизацию отходов. Отсутствие эффективных методов утилизация использованных шин — одна из ключевых проблем образования и накопления отходов в мире. Сложившаяся в нашей стране система захоронения и сжигания требует ускоренного перехода к разработке и реализации эффективных технологий ресурсосбережения — обработки, утилизации и обезвреживания отходов шин.

Отработанные автопокрышки и шины представляют собой ценное вторичное сырье, содержащее 45–52% натурального каучука, 25–35% технического углерода и 10–15% металла [1]. Следует отметить, что наиболее целесообразен возврат резиновых отходов в производственный цикл. Однако, из-за сложного состава и сшитой структуры резины, ее рециклинг представляет собой непростую задачу,

эффективное решение которой до сих пор не найдено. Ужесточение экологических требований, запрет на складирование отработанных автомобильных покрышек на полигонах делает привлекательным использование резиновых отходов как вторичный энергетический ресурс [2, 3, 4]. Однако несмотря на повышенные затраты химическая переработка полимерных отходов с получением сырья для производства моторных топлив и ценных продуктов нефтехимии, им представляется наиболее перспективным направлением утилизации отходов резины [5, 6].

В ИНХС им. А. В. Топчиева РАН развивается направление термokatалитической переработки полимерных отходов, в том числе шинной резины [7], в смеси с тяжелыми нефтяными остатками с получением низкомолекулярных углеводородов в присутствии высокодисперсного катализатора, представляющего собой суспензию наноразмерных частиц сульфидов молибдена, стабилизированных в углеводородной среде.

Цель работы — исследование зависимости результатов гидроконверсии шинной резины в смеси

гудроном на наноразмерных катализаторах от состава сырьевой смеси

Экспериментальная часть

В качестве нефтяного растворителя был выбран тяжелый нефтяной остаток (гудрон), с которым смешивали шинную резину в различном соотношении. Характеристики тяжелого нефтяного остатка (ТНО) и шинной резины приведены в табл. 1.

Для проведения экспериментальных работ по гидроконверсии твердых пластиковых углеродсодержащих отходов, включая отходов шинной резины, предварительно растворенных в тяжелом нефтяном остатке, использовали автоклавный реактор с перемешивающим устройством и загрузкой сырьевой смеси до 1000 мл. Гидроконверсию проводили при температуре до 450°C и давлении 7.0 МПа с подачей водорода на проток. Схема установки и методика гидроконверсии приведены в работе [7].

Для получения обратной эмульсии прекурсора катализатора в разогретый до 80–90°C гудрон вво-

дили водный раствор прекурсора — парамолибдата аммония и диспергировали. Резиновую крошку Необходимое в расчете на гудрон количество резиновой крошки взвешивали, смешивали с полученной эмульсией (*in situ*) и загружали в реактор. Далее реактор герметизировали, подавали водород и начинали нагрев сырьевой смеси с отводом газообразных продуктов. Для лучшей гомогенизации сырьевой смеси, реактор нагревали постепенно до заданной температуры гидроконверсии и выдерживали в течение 2 ч. Газообразные продукты реакции, уловленные в приемнике дистиллятные фракции и остаток в автоклаве исследовали физико-химическими методами.

В гидрогенизате, полученном после смешения дистиллятных продуктов и остатка в автоклаве, определяли плотность, содержание серы и нерастворимых в толуоле твердых частиц (НРТ). Содержание серы в продуктах гидроконверсии определяли на рентгено-флуоресцентном энергодисперсионном анализаторе «Спектроскан-S» в соответствии с ГОСТ Р 51947-2002, ASTM D 4294-98. Изуче-

Таблица 1. Физико-химические свойства гудрона и шинной резины

Показатели	Значение показателя	
	шинная резина	гудрон
Плотность при 20°C, кг/м ³	1390	1035
Коксуемость по Конрадсону, мас. %	—	18.6
Вязкость при 90°C, Па·с,	—	2.88
Сера, мас. %	—	3.39
Нерастворимые в толуоле вещества, мас. %	—	0.02
Фракционный состав, мас. %		
НК–350°C	—	—
350–500°C	—	8.2
Выше 500°C	—	91.8
Элементный состав, мас. %		
C	89.5	84.4
H	7.8	10.6
S	1.5	3.39
N	0.4	0.41
O (по разности)	0.8	1.2
Групповой состав, мас. %		
Парафино-нафтеновые углеводороды	—	10.7
Ароматические углеводороды	—	54.1
Смолы	—	28.6
Асфальтены	—	6.6

ние фазового состава выделенных из гидрогенизата НРТ проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на анализаторе Rigaku Rotaflex RU-200. Содержание в гидрогенизате дистиллятных фракций: НК–180°C, 180–350°C, 350–500°C и остатка выше 500°C определяли по результатам перегонки гидрогенизата при атмосферном давлении и под вакуумом в соответствии с ГОСТ 11011-85.

Групповой состав фракций 350–500°C и остатка с температурой кипения выше 500°C определяли

на хроматографе марки Градиент-М. В дистиллятных фракциях НК–180°C, 180–350°C содержание непредельных углеводородов определяли по ГОСТ 2070-82. НРТ, выделенные из гидрогенизата, анализировали термогравиметрически (ТГА) и с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе TGA/DSC1 MET-TLER TOLEDO.

Результаты гидроконверсии смеси гудрона с резиной представлены в табл. 2. Эксперименты

Таблица 2. Зависимость результатов гидроконверсии от состава смеси гудрона с резиной

Опыт №	15-508	15-572	15-571	15-563	15-618	15-573
Сырьевая смесь, мас. %						
Гудрон	100	90	80	70	50	0,0
Резина	0	10	20	30	50	100
Выход продуктов гидроконверсии, мас. %						
Газобразные продукты	11.51	16.97	19.22	16.28	13.07	13.2
Гидрогенизат, в т.ч.:	88.49	83.03	80.78	83.72	86.93	86.8
дистиллят	14.24	28.46	33.68	32.66	19.52	15.88
остаток в автоклаве	74.25	54.57	47.10	51.06	67.41	70.92
НРТ в гидрогенизате	7.87	18.08	24.36	22.69	36.33	56.86
Свойства гидрогенизата						
Плотность дистиллята при 20°C, г/см ³	0.921	0.766	0.775	0.80	0.736	0.770
Состав и свойства дистиллятных фракций						
Фракция НК–180°C, мас. %	14.0	23.9	25.9	25.8	22.3	22.8
Иодное число, г I ₂ /100 г	30.83	49.5	57.8	51.8	53.6	63.6
Содержание серы, мас. %	0.651	0.311	0.273	0.316	0.253	0.247
Фракция 180–350°C, мас. %	27.3	20.9	15.1	19.1	20.8	10.8
Иодное число, г I ₂ /100 г	21.32	27.3	25.4	13.4	17.7	16.7
Содержание серы, мас. %	1.5	1.868	1.778	1.364	1.286	0.635
Фракция 350–500°C, мас. %	21.9	11.8	11.9	10.3	2.6	6.7
Содержание серы, мас. %	2.74	3.044	2.512	2.397	0.622	0.622
Парафино-нафтеновые углеводороды, мас. %	40.1	22.0	27.8	22.7	26.9	15.1
Ароматические углеводороды, мас. %	47.8	63.2	59.1	61.7	62.6	78.8
Смолы, мас. %	12.2	14.9	13.1	15.6	10.3	6.1
Асфальтены, мас. %	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0
Фракция выше 500°C, мас. %	25.2	26.4	27.9	28.5	41.2	46.4
Парафино-нафтеновые углеводороды, мас. %	10.6	7.2	8.6	19.3	17.3	60.3
Ароматические углеводороды, мас. %	29.3	34.0	38.8	16.4	37.6	19.3
Смолы, мас. %	29.8	45.2	44.1	46.6	35.9	14.9
Асфальтены, мас. %	30.4	13.7	8.6	17.7	9.3	5.5
Показатели эффективности гидроконверсии						
Конверсия фракции выше 500°C, мас. %	72.1	71.1	69.8	69.4	56.3	53.6
Выход дистиллятных фракций НК–500°C, мас. %	63.2	56.6	52.9	55.2	45.77	40.4

проводили при следующих условиях: $P = 7$ МПа, $T = 450^\circ\text{C}$, расход водорода 18–20 нл/ч. Катализатор синтезирован *in situ* с содержанием Мо на сырье 0.05 мас. %.

Существуют различные способы определения энергии активации полимерных материалов, в том числе шинной резины [8, 9]. Определение кинетических констант, характеризующих скорость протекания соответствующих процессов, в частности определение энергии активации термодеструкции — величины, характеризующей минимальный избыток энергии, который необходим для разрыва связи отдельных звеньев в полимерной молекуле, является основным шагом при расчете скорости реакции. Как известно, в результате термического воздействия происходит разрыв связей в полимерных звеньях и молекулы полимера становятся более подвижными. Возможность прогнозирования процессов термодеструкции полимерных материалов базируется на применении уравнения Аррениуса [10], согласно которому зависимость константы скорости K химической реакции термодеструкции полимерных молекул, определяющей скорость изменения выбранного параметра от температуры, может быть записана в виде:

$$K = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

где E_a — энергия активации процесса термодеструкции, кДж/моль; R — универсальная газовая постоянная; T — температура в абсолютной температурной шкале, К; A — некоторая постоянная.

Наиболее подходящим к нашей работе относится исследование [11] в котором анализ проводят с постоянной скоростью нагревания. Нагрев осуществляют по линейному закону:

$$T = T_0 + \beta t, \quad (2)$$

где T_0 — начальная температура; t — текущее время опыта; β — скорость нагрева.

Нагрев проводят до температуры полной термодеструкции полимера; при этом регистрируется температура, при которой скорость потери массы пробы вследствие термодеструкции, достигает максимального значения.

В результате получают экспериментальные данные, более полно учитывающие и описывающие довольно сложный процесс термодеструкции полимерных отходов. Указанный процесс протекает с разрывом (распадом) звеньев полимерных молекул на более мелкие фрагменты, с последующим переходом продуктов разложения в газовую фазу, что

приводит, в конечном итоге, к уменьшению массы образца исходного материала, регистрируемое термогравиметрическим методом анализа (ТГА). Следует отметить, что термодеструкция сопровождается также процессами, регистрация которых методом ТГА весьма затруднительна. Так, весьма существенную роль в термодеструкции полимерных материалов играют процессы сшивки соседних цепочек полимерных молекул [12–14]; эти процессы не проявляются в форме потери массы и по этой причине не могут быть зарегистрированы методом термогравиметрии. Наряду с этим, распад полимерных молекул, окисление и испарение продуктов термодеструкции, так же, как и сшивка молекул, сопровождаются соответствующими тепловыми эффектами, которые могут быть зарегистрированы одновременным использованием термогравиметрии (ТГА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Таким образом, используя при проведении анализа совмещенный метод ТГА–ДСК обеспечивается более корректный учет всех составляющих процесса термодеструкции, в результате чего получаем более обоснованное, уточненное значение энергии активации E_a .

При расчете кинетических параметров исходили из того, что скорость потери массы da/dt , при постоянной скорости нагрева β ($\beta = 10$ градус/мин), может быть выражена [10]:

$$\begin{aligned} \frac{da}{dt} &= \beta \frac{da}{dT}, \\ \frac{da}{dt} &= k_0 e^{-\frac{E}{RT}} (1 - \alpha)^n, \end{aligned} \quad (3)$$

где: α — потеря массы, t — время, T — температура в К, k_0 — предэкспоненциальный множитель, n — порядок реакции.

После логарифмирования уравнение (3) имеем:

$$\ln\left(\frac{da}{dt}\right) = \ln k_0 - \frac{E}{RT} + n \ln(1 - \alpha), \quad (4)$$

обозначив $z = \ln\left(\frac{da}{dt}\right)$, $a_1 = \ln k_0$, $a_2 = -E$, $a_3 = n$ и $x = \frac{1}{RT}$, $y = \ln(1 - \alpha)$.

получено линейное уравнение:

$$z = a_1 + a_2 x + a_3 y. \quad (5)$$

Коэффициенты a_1 , a_2 и a_3 определяются методом наименьших квадратов (МНК): сумма отклонений квадратов потери массы по данным ТГА z_i от зна-

чений, рассчитанных по уравнению 5, будут иметь минимальное значение:

$$S = \sum_1 [z_i - (a_{1i} + a_{2x_{1i}} + a_{3x_{2i}})]^2 = \min. \quad (6)$$

Результаты и их обсуждение

По результатам термогравиметрического анализа гудрона и шинной резины (рис. 1), а также их смесей вычислены значения кинетических показателей (табл. 3), которые в дальнейшем используются для оценки выхода продуктов гидроконверсии смесей различного состава.

При одинаковых условиях процесса гидроконверсии смеси гудрона и шинной резины состав продуктов реакции существенно отличается (табл. 2). Это связано не только с химическим составом смеси, но и с взаимодействием продуктов деполимеризации гудрона и резины. Анализ химизма данного процесса позволяет определить оптимальное соотношение компонентов сырья для эффективной переработки шинной резины, а также варьировать состав смеси для получения желаемых продуктов для дальнейшего использования.

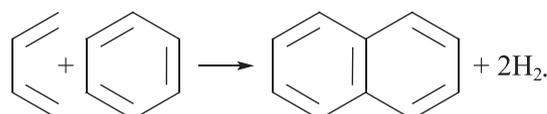
Для изучения химизма превращения смеси, состоящей из гудрона и шинной резины, необходимо исходить из особенностей химических структур как гудрона, так и шинной резины. На рис. 2, а представлена обобщенная гипотетическая структура основной макромолекулы асфальтена, которая со-

стоит из ядра (конденсированных ароматических структур А) и расположенных по бокам фрагментов шестичленных нафтеновых структур, пятичленных гетероатомов $X = N, O$ [15]. Также в состав макромолекулы входит S-содержащие атомы и парафиновые структуры линейного и разветвленного типа.

На рис. 2, б представлены структуры элементарных фрагментов полимеров, которые часто встречаются в составе резины [16–17].

Судя по структурным фрагментам как гудрона, так и резины можно предположить, что в составе гидрогенизата (продуктов, образующихся в процессе гидроконверсии за исключением газообразных), могут образоваться все макрокомпоненты: парафиновые, нафтеновые углеводороды, ароматические углеводороды, смолы и асфальтены.

Интересно отметить, что при деполимеризации входящих в состав резины полимеров велика вероятность образования 1,3-бутадиена, который вступая в реакцию с ароматическими молекулами будет способствовать увеличению ароматических углеводородов в составе продуктов по реакции:



Термодинамические функции реакции образования нафталина при взаимодействии 1,3-бутадиена с бензолом вычислены по программе [18]: ΔH — эн-

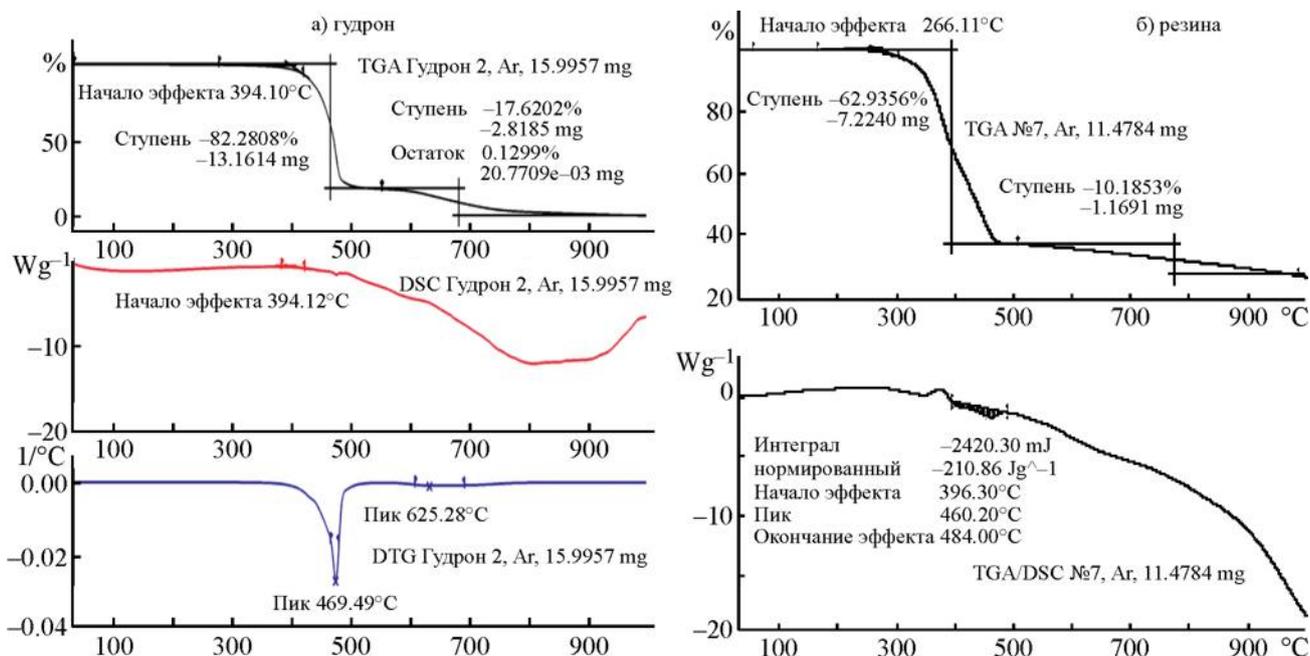


Рис. 1. Данные ТГА гудрона (а) и шинной резины (б).

Таблица 3. Термогравиметрические показатели гудрона, шинной резины, их смесей, а также уравнения кинетики термического разложения (подъем скорости нагрева составил 10 град/мин)

Содержание в смеси, %		Температура термодеструкции, °С		Масса, %		Потери массы (уравнения 3–6)
гудрон	резина	начало	конец	потери	остаток	
100	0	394.10	680	99.87	0.13	$z = 9.95 - 117.20x + 1.48y$
90	10	367.91	489.10	84.64	15.36	$z = 6.359 - 90.26x + 1.26y$
80	20	351.01	489.40	84.02	15.98	$z = 11.83 - 99.24x + 0.48y$
70	30	338.80	484.48	68.09	19.34	$z = 1.98 - 56.32x + 0.97y$
50	50	323.78	483.60	79.94	20.06	$z = 8.12 - 81.77x + 0.71y$
0	100	50.0	399.6	22.63	77.37	$z = 5.21 - 78.62x + 1.389y$

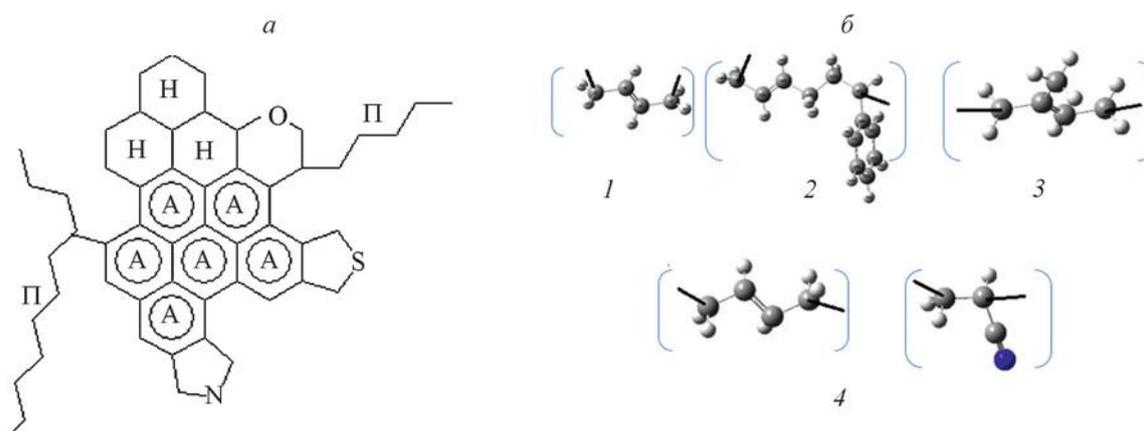


Рис. 2. Структуры элементарных фрагментов полимеров, часто встречающихся в составе резины.

a — гипотетическая модель молекулы асфальтена [15] с обозначением структурных фрагментов: А — ароматические, Н — нафтеновые, П — парафиновые и гетероатомы, содержащие пятичленные кольца; *б* — элементарные фрагменты полимеров, входящих в состав шинной резины: 1 — бутадиеновый (дивиниловый) полимер, 2 — бутадиенстирольный каучук, 3 — изопириновый каучук, 4 — бутадиен-нитрильные каучуки [16–17].

тальпии, ΔS — энтропии, ΔG — энергии Гиббса и $\lg(K)$ — логарифм константы равновесия в газовой фазы при давлении $P = 7.5$ МПа приведены (табл. 4). Как видно, во всем интервале температуры реакция экзотермическая, энтропия растет, а энергия Гиббса снижается, следовательно, термодинамическая вероятность протекания данной реакции высока.

Как уже было сказано, одним из основных вопросов гидроконверсии смеси резины с гудроном является установление зависимости углеводородного состава продуктов реакции (парафино-нафтеновые, ароматические углеводороды, смолы и асфальтены) от состава смеси (табл. 2).

Рассмотрим состав продуктов гидроконверсии фракции 350–500°С и фракции с температурой кипения выше 500°С (табл. 2). Разность выхода продуктов Δ гидроконверсии смесей резины с гудроном $[G\langle n \rangle] + [P\langle m \rangle]$ и аддитивных сумм выхода

продуктов гидроконверсии в отдельности гудрона и шинной резины $\left[\frac{G\langle n \rangle}{100}n + \frac{P\langle m \rangle}{100}m \right]$ равна;

$$\Delta = [G\langle n \rangle] + [P\langle m \rangle] - \left[\frac{G\langle n \rangle}{100}n + \frac{P\langle m \rangle}{100}m \right], \quad (7)$$

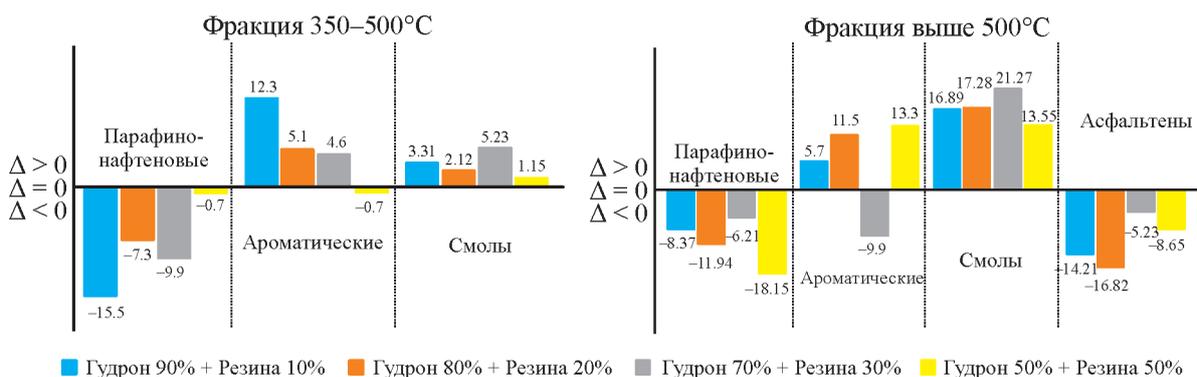
где n и m — процентное содержание в смеси гудрона и резины, соответственно. Результаты расчета Δ для макрокомпонентов смесей приведены в табл. 5.

На рис. 3 представлена гистограмма, построенная по данным значений Δ из табл. 5.

Отклонения выхода продуктов от аддитивности смесей имеют одинаковую направленность, кроме смеси из 70% гудрона и 30% резины, для которой, в отличие от других смесей, выход ароматических углеводородов имеет $\Delta < 0$ и составляет 9.9%. Урав-

Таблица 4. Температурная зависимость термодинамических функций реакции образования нафталина при взаимодействии 1,3-бутадиена с бензолом

$T, ^\circ\text{C}$	ΔH , ккал/моль	ΔS , кал/К	ΔG , ккал/моль	$\lg(K)$
0	-5.877	15.195	-10.027	8.024
50	-5.142	17.671	-10.853	7.34
100	-4.597	19.244	-11.778	6.899
150	-4.126	20.429	-12.771	6.597
200	-3.666	21.457	-13.819	6.383
250	-3.208	22.377	-14.915	6.231
300	-2.752	23.21	-16.055	6.122
350	-2.302	23.963	-17.234	6.045
400	-1.864	24.639	-18.45	5.991
450	-1.447	25.237	-19.697	5.953
500	-1.06	25.755	-20.972	5.929
550	-0.712	26.191	-22.271	5.914
600	-0.403	26.555	-23.59	5.905

**Рис. 3.** Гистограмма разности выхода продуктов гидроконверсии смесей и аддитивных сумм шинной резины с гудроном.**Таблица 5.** Разность выхода продуктов гидроконверсии смесей и аддитивных сумм выхода продуктов шинной резины и гудрона

Углеводородный состав	Состав смеси			
	гудрон 90%, резина 10%	гудрон 80%, резина 20%	гудрон 70% резина 30%	гудрон 50% резина 50%
Содержание в <i>j</i> фр. 350–500°C, мас. %				
Парафино-нафтеновые	-15.60	-7.30	-9.90	-0.70
Ароматические	12.30	5.10	4.60	-0.70
Смолы	3.31	2.12	5.23	1.15
Содержание в <i>j</i> фр. выше 500°C, мас. %				
Парафино-нафтеновые	-8.37	-11.94	-6.21	-18.15
Ароматические	5.70	11.50	-9.90	13.30
Смолы	16.89	17.28	21.27	13.55
Асфальтены	-14.21	-16.82	-5.23	-8.65

нение реакций в терминах макрокомпонентов имеет вид:

$$\Delta(\text{смолы}) = \Delta(\text{парафино-нафтеновые}) + \Delta(\text{ароматические}) + \Delta(\text{асфальтены}). \quad (8)$$

В числовых значениях:

$$26.5\% = (9.9\% + 6.21\%) + 5.3\% + 5.23\%.$$

Согласно реакции (8), в продуктах смеси смол образуется больше, чем в аддитивной (невзаимодействующей) сумме гудрона и резины, а парафино-нафтеновые, ароматические углеводороды и асфальтены в составе смеси составляют меньшую часть, чем в аддитивной сумме. Следовательно, в смеси из 70% гудрона и 30% резины в результате реакций между парафино-нафтеновыми, ароматическими углеводородами и асфальтенами образуются смолы. Эти результаты может пояснить рис. 4, в котором представлены зависимости: энергии активации E_a термического разложения; выход парафино-нафтенных углеводородов и асфальтенов от процентного содержания резины в смеси. Видно, что при

минимуме E_a в смеси из 70% гудрона и 30% резины выход асфальтенов и парафино-нафтенных углеводородов увеличивается. Они, в дальнейшем вступая в реакцию, и образуют смолы.

Интерес представляют зависимости показателей эффективности гидроконверсии: конверсия фракции выше 500°C и выход дистиллятных фракций (НК-500°C) от содержания резины в смеси (рис. 5).

При увеличении содержания резины в смеси наблюдается уменьшение энергии активации, достигая минимума для смеси из 70% гудрона и 30% резины (рис. 4 и 5). При этом наблюдается незначительный рост конверсии и выход дистиллятных фракций. В целом при гидрогенизационной переработке шинной резины в смеси с гудроном в тяжелом остатке после фракционирования (фракция выше 500°C) значительно возрастает содержание парафино-нафтенных углеводородов и снижаются асфальтены; при этом увеличиваются ароматические углеводороды.

Зависимость конверсии фракции выше 500°C (y) и выход дистиллятных фракции (x) графически представлена на

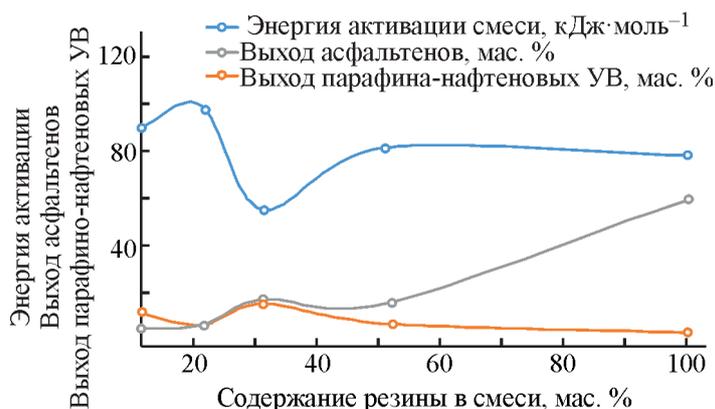


Рис. 4. Зависимость энергии активации и выхода углеводородов (УВ) при гидроконверсии смесей гудрона с резиной от содержания резины в смеси.

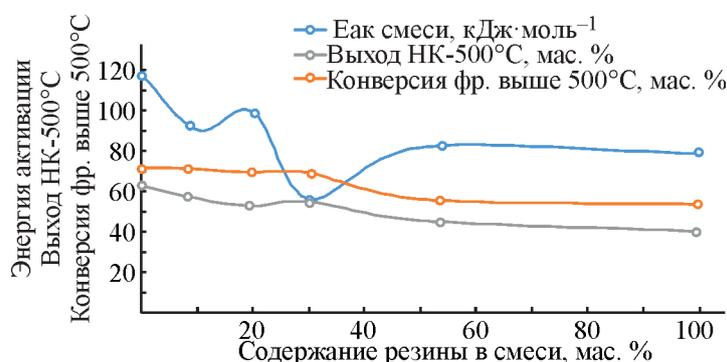


Рис. 5. Зависимости показателей эффективности гидроконверсии от содержания резины в смеси.

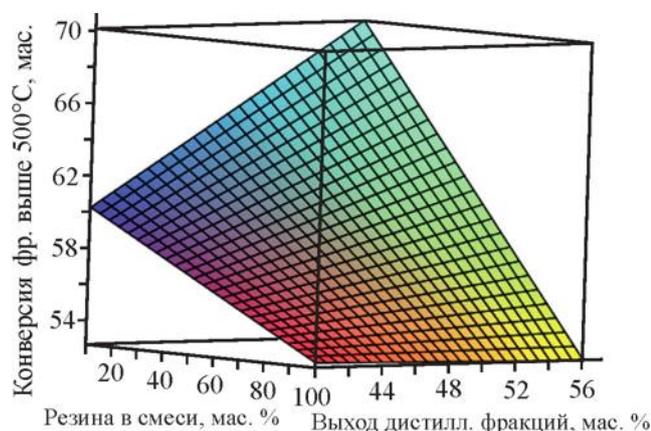


Рис. 6. Зависимость конверсии фракции выше 500°C (z) и выхода дистиллятных фракций (y) от содержания резины в смеси (x).

рис. 6 и описывается следующим регрессионным уравнением:

$$z = 33.5043 + 0.2030x + 0.6884y - 0.0071xy. \quad (9)$$

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что показатели гидроконверсии смеси гудрона с шинной резиной существенно зависят от содержания резины в смеси. Разность выхода продуктов гидроконверсии смеси и аддитивного выхода продуктов гидроконверсии компонентов смесей указывает на изменение химизма превращения макрокомпонентов в зависимости от состава сырьевой смеси. Результаты исследования показывают, что для макрокомпонентов (парафино-нафтеновых, ароматических, смол и асфальтенов) разность Δ зависит от содержания резины в смеси. Установлено, что при содержании 30% резины в смеси наблюдаются минимальное значение энергия активации смеси и высокие показатели гидроконверсии.

Финансирование работы

Исследование выполнено на базе ИНХС РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-30046).

Конфликт интересов

Х. М. Кадиев является членом редколлегии журнала «Нефтехимия». Авторы заявляют об отсутствии других конфликтов интересов, требующего раскрытия в данной статье».

Информация об авторах

Дандаев Асхаб Умалтович, н.с., к.х.н.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6644-9287>
Висалиев Мурат Яхьяевич, н.с., к.х.н.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4336-8599>
Кубрин Никита Александрович, вед. инж.-р.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3639-1317>
Агаджан Мирза-оглы Гюльмалиев, г.н.с., д.х.н.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2458-6686>
Кадиев Хусаин Магомедович, в.н.с., д. х. н.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8705-114X>

Список литературы

1. Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 г. Режим доступа <http://static.government.ru/media/files/y8PMkQGZLfY7jhn6QMruaKoferAowzJ.pdf> (дата доступа 26.01.2023).
2. Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste. Режим доступа <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:31999L0031> (дата доступа 26.08.2023).
3. The 2015 edition of ETRMA's End-of-life Tyres Management report. Режим доступа <http://www.etrma.org/uploads/Modules/Documentsmanager/elt-report-v9a—final.pdf> (дата доступа 26.08.2019).
4. 2017 U.S. Scrap Tire Management Summary. Режим доступа https://www.ustires.org/system/files/USTMA_scrap_tire_summ_2017_072018.pdf (дата доступа 26.08.2019).
5. *Кадиев Х. М., Батов А. Е., Дандаев А. У., Зекель Л. А.* Гидрогенизационная переработка шинной резины в смеси с гудроном в присутствии ультрадисперсных катализаторов // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 6. С. 905–912 [*Kadiev K. M., Batov A. E., Dandaev A. U., Zekel' L. A.* Hydrogenation reprocessing of tire rubber in a mixture with petroleum tar in the presence of ultradispersed catalysts // Russian J. of Applied Chemistry. 2018. V. 91. N 6. P. 1049–1055. <https://doi.org/10.1134/S1070427218060265>].
6. *Юсевич А. И., Малевич Н. Н., Генарова Т. Н.* Получение нефтехимического сырья из резиновых отходов методом термического сольволиза // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 4. С. 556–574. <https://doi.org/10.31857/S0028242120040152> [*Yusevich A. I., Malevich N. N., Genarova T. N.* Preparation of petrochemical feedstock from rubber wastes by thermal solvolysis // Petrol. Chem. 2020. V. 6. No 7. P. 834–851. <https://doi.org/10.1134/S0965544120070154>].
7. *Кадиев Х. М., Дандаев А. У., Гюльмалиев А. М., Батов А. Е., Хаджиев С. Н.* Гидроконверсия полиэтилена и шинной резины в смеси с тяжелыми нефтяными остатками // Химия твердого топлива. 2013. Т. 51. № 2. С. 65–72. <https://doi.org/10.7868/S0023117713020059>

- [Kadiev Kh. M., Dandaev A. U., Gyul'maliev A. M., Batov A. E., Khadzhiev S. N. Hydroconversion of polyethylene and tire rubber in a mixture with heavy oil residues // *Solid Fuel Chemistry*. 2013. V. 47. N 2. P. 132–138. <https://doi.org/10.3103/S0361521913020055>].
8. Потемкин Г. А., Морозова Т. А., Коршунова Т. В., Дорофеев А. А. Термоаналитический способ определения энергии активации термодеструкции полимерного материала // Патент РФ № 2627552С1. 2016. Рос. 2017. 22. С. 16.
 9. Слуцкер А. И., Поликарпов Ю. И., Васильева К. В. К определению энергии активации релаксационных переходов в полимерах методом дифференциальной сканирующей калориметрии // *Журнал технической физики*. 2002. Т. 72. № 7. С. 86–91. http://elibrary.lt/resursai/Uzsienio%20leidiniai/ioffe/ztf/2002/07/ztf_t72v07_16.pdf. (дата обращения 22.01.2023г.).
 10. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.
 11. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.
 12. Кулезнев В. Н., Шершнев В. А. Химия и физика полимеров. М.: Высш. Школа, 1988. 312 с.
 13. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 360 с.
 14. Joseph D., Menczel R., Bruce P. Thermal analysis of polymers. Fundamental and applications. JohnWiley&Sons, Inc., 2008. P. 319–385. <https://doi.org/10.1002/9780470423837>.
 15. Yaseen S. Mansoori G. A. Asphaltene aggregation due to waterflooding // *J. of Petroleum Science and Engineering*. 2018. V. 170. P. 177–183. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.06.043>
 16. Пени В. С. Технология переработки синтетических каучуков. Пер. с англ. М.: Химия, 1964. 404 с.
 17. Синтетический каучук / Ред. И. В. Гармонова. Л.: Химия, 1976. 752 с.
 18. HSC Chemistry 6. <http://www.hscchemistry.net/> (дата обращения 22.12.2022 г.).
-