

EDN: ODBRKK

УДК 665.637.6:66.094.25

## A Set of Methods for Studying Thermolysis Oils and Products of Their Hydrogenation Processing

Valeriya S. Krest'ianinova<sup>\*a</sup>, Anastasiya V. Saiko<sup>a, b</sup>,  
Pavel A. Dolgushev<sup>a</sup>, Tatyana G. Pchelnikova<sup>b</sup>,  
Kseniya A. Nadeina<sup>a</sup> and Oleg V. Klimov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS  
Novosibirsk, Russian Federation*

<sup>b</sup>*N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS  
Novosibirsk, Russian Federation*

Received 06.10.2022, received in revised form 16.12.2022, accepted 27.01.2023

**Abstract.** The work uses methods for studying the group, elemental and fractional composition of thermolysis oil and its hydrotreatment products. An applied technique for the analysis of petroleum products for the characterization of its thermolysis oil and products of hydrogenation processing has been studied. The proposed set of analysis methods: ASTM D 5762, ASTM D 4629, ASTM D 5453, ASTM D 7213, ASTM D 7042, GC–MS, GC–GC, allows you to determine the physico-chemical composition of thermolysis oil and study its transformations during hydrotreatment. It is possible to conduct a study on the use of thermolysis oils as non-traditional raw materials in classical oil refining processes.

**Keywords:** thermolysis oil, hydrotreatment of thermolysis oil, hydrogenation processing of thermolysis oil, study of the composition of thermolysis oils.

**Acknowledgements.** The Russian Science Foundation (grant № 22 13–20013) and the Novosibirsk region (agreement № p-5 dated April 6, 2022) supported the work.

Citation: Krest'ianinova, V.S., Saiko, A.V., Dolgushev, P.A., Pchelnikova, T.G., Nadeina, K.A., Klimov, O.V. A set of methods for studying thermolysis oils and products of their hydrogenation processing. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2023, 16(1), 87–95. EDN: ODBRKK



## Комплекс методов для изучения термолизных масел и продуктов их гидрогенизационной переработки

В. С. Крестьянинова<sup>а</sup>, А. В. Сайко<sup>а, б</sup>, П. А. Долгушев<sup>а</sup>,  
Т. Г. Пчельникова<sup>б</sup>, К. А. Надеина<sup>а</sup>, О. В. Климов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН  
Российская Федерация, Новосибирск

<sup>б</sup>Новосибирский институт органической химии  
им. Н. Н. Ворожцова СО РАН  
Российская Федерация, Новосибирск

**Аннотация.** В работе представлены методики исследования группового, элементного и фракционного состава термолизного масла и продуктов его гидроочистки. Изучена применимость известных методик анализа нефтепродуктов для характеристики термолизного масла и продуктов его гидрогенизационной переработки. Представленный комплекс методов анализа: ASTM D 5762, ASTM D 4629, ASTM D 5453, ASTM D 7213, ASTM D 7042, ГХ–МС, ГХ–ГХ позволяет установить физико-химический состав термолизного масла и изучить его превращение в процессе гидроочистки. Используя представленный комплекс методов, можно провести исследование потенциальной применимости термолизных масел в качестве нетрадиционного сырья в классических процессах нефтепереработки.

**Ключевые слова:** термолизное масло, гидроочистка термолизного масла, гидрогенизационная переработка термолизного масла, изучение состава термолизных масел.

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22 13–20013) и Новосибирской области (соглашение № р-5 от 06.04.2022).

Цитирование: Крестьянинова, В.С., Сайко, А.В., Долгушев, П.А., Пчельникова, Т.Г., Надеина, К.А., Климов, О.В. Комплекс методов для изучения термолизных масел и продуктов их гидрогенизационной переработки. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(1). С. 87–95. EDN: ODBRKK

### Введение

Современному обществу требуется огромное количество различных материалов. Одним из наиболее широко используемых материалов является пластик, который благодаря ряду своих характеристик (прочность, легкость, эксплуатационная способность и др.) стал незаменим в различных отраслях промышленности и повседневной жизни человека [1].

В настоящее время в мире и в России накоплено огромное количество отходов различных пластиков. По данным Счётной палаты, в 2019 году в России было образовано около 65 млн т твёрдых коммунальных отходов, где пластик, составил половину объёма коммунального мусора России [2]. Основной проблемой утилизации пластиковых отходов является их неоднородный химический состав. В мировой практике для переработки и обезвреживания отходов с пре-

обладающей органической частью используются термические, химические, биологические, физико-химические методы и их комбинации [3]. Поскольку сортировка отходов пластмасс по отдельным сортам чрезвычайно трудоёмка, при переработке преимущество имеют технологии, позволяющие получать из смеси разных пластмасс один целевой продукт. К таким технологиям относится термолит – термическое разложение без контакта с воздухом.

Продуктом термолиты пластика является термолитное масло (ТМ), представляющее собой смесь жидких углеводов с различными температурами кипения, содержащую органические соединения галогенов, серы, азота и кислорода. По ряду своих основных свойств термолитные масла сопоставимы с таким ценным природным ресурсом, как нефть. Таким образом, термолитные масла являются привлекательным ресурсом для производства моторных топлив или использования в качестве сырья для процессов нефтепереработки [4]. Для проверки возможности вовлечения ТМ в процессы нефтепереработки было изучено поведение ТМ в типичных условиях гидроочистки вакуумного газойля [5]. Однако для детального изучения превращений необходимо было провести изучение состава и свойств ТМ и продуктов его гидроочистки. В данной работе предложен комплекс методов анализа для изучения физико-химических характеристик ТМ и продуктов его гидроочистки. Предложенные методы и методики традиционно применяются при анализе нефтепродуктов, однако их применимость к такому объекту, как ТМ, было необходимо дополнительно изучить. В работе описаны методики анализа, некоторые вопросы пробоподготовки и результаты, полученные с их помощью.

### Экспериментальная часть

#### 1. Определение содержания серы и азота в ТМ и гидрогенизатах.

Содержание общего азота и серы в термолитном масле и продуктах гидроочистки определяли на анализаторе Xplorer-NS Analyzer (TE Instruments) согласно методикам ASTM D 5762, ASTM D 4629 и ASTM D 5453. Результаты анализа характеризуются прецизионностью анализа <5 % отн.

#### 2. Определение содержания основного азота в ТМ и гидрогенизатах.

Содержание основного азота в термолитном масле и продуктах гидроочистки определяли методом безводного потенциометрического титрования согласно [6]. на автоматическом титраторе «Аквилон» АТП-02 с комбинированным рН-электродом «Аквилон» ЭСЛК-01,7. Результаты анализа характеризуются прецизионностью анализа <5 % отн.

#### 3. Определение содержания ароматических соединений в ТМ и гидрогенизатах.

Определение содержания ароматических соединений в термолитном масле и продуктах гидроочистки проводили по методике ASTM D 7419 с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на ВЭЖХ-хроматографе Agilent 1260 Infinity, снабжённом системой силикагель-аминных колонок. Результаты анализа характеризуются прецизионностью анализа <5 % отн

#### 4. Определение группового состава ТМ методом ГХ-ГХ.

Определение группового состава ТМ проводили методом двумерной газовой хроматографии. Эксперименты были произведены с использованием газового хроматографа GC 7890B (Agilent, US), оборудованного CFT модулятором (Agilent, US), автоматическим пробоотборником жидкостей Agilent 7693A (Agilent, US) и пламенно-ионизационным детектором (ПИД) (380 °С, 50Гц).

Условия анализа: неполярная колонка первого измерения – VF-5ht UltiMetal, средней полярности колонка второго измерения DB-17HT, (50 % фенил)-метилсилоксан, Agilent Technologies.

#### 5. Определение группового состава ТМ методом ГХ–МС.

Анализ проводили на газовом хроматографе АТ 6890N (Agilent Technologies, USA) с масс-селективным детектором АТ 5975N и автосамплером АТ 7683B в режиме детектирования по индивидуальным ионам определяемых соединений и в режиме детектирования по полному ионному току. Анализируемые компоненты разделяли на капиллярной кварцевой колонке HP-5MS.

#### 6. Определение фракционного состава ТМ и гидрогенизатов.

Распределение интервалов кипения ТМ и продуктов гидроочистки определяли по методике ASTM D 7213. Исследования проводились на газовом хроматографе Agilent 7890B с пламенно-ионизационным детектором методом имитированной дистилляции. Образцы предварительно разбавляли сероуглеродом для снижения вязкости. Результаты анализа характеризуются погрешностью 2–5 °С.

#### 7. Определение плотности и вязкости ТМ и продуктов предгидроочистки.

Динамическую, кинематическую (расчетную) вязкость и плотность определяли по методике ASTM D 7042 на вискозиметр-плотномере Штабингера SVM 3000, Anton Paar. Вязкость и плотность были определены при температуре 80°С. Результаты анализа характеризуются прецизионностью 5 % отн.

### Результаты и обсуждение

Основной целью работы была оценка применимости методик анализа нефтепродуктов к анализу термолизного масла в процессе гидроочистки. Основными параметрами для изучения являются: фракционный состав, плотность, кинематическая вязкость, температура кипения, содержание серы и азота, а также ароматических соединений. Выбор данных параметров для изучения свойств термолизного масла и гидрогенизатов обусловлен тем, что они считаются стандартными для изучения свойств классического сырья, используемого в процессах нефтепереработки – вакуумного газойля (ВГО). Результаты определения данных показателей представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, с повышением температуры процесса плотность и вязкость образцов, а также содержание серы, азота и ароматических соединений в гидроочищенных образцах понижается. Такие изменения являются типичными для процесса гидроочистки ВГО [8]. Это позволяет сделать вывод, что использованные методики подходят для характеристики ТМ и продуктов его гидроочистки.

Фракционный состав является одной из важных характеристик сырья для процессов нефтепереработки (рис. 1). Процентное содержание легких фракций (140–360 °С) в ТМ достаточно высоко, что позволяет предположить, что в ходе процесса каталитического крекинга ТМ выход легких фракций будет выше, чем при проведении данного процесса с использованием классического сырья.

Можно заметить, что с увеличением температуры процесса возрастает доля светлых фракций в гидроочищенных образцах. Эти изменения также являются типичными для процесса гидроочистки классического сырья [8, 9].

Таблица 1. Результаты определения основных параметров ТМ и гидроочищенных образцов.

Table 1. Results of determining the main parameters of TM and hydrotreated samples.

Показатель	ТМ	Продукты гидроочистки		
		340	350	360
Температура процесса, °С	-	340	350	360
Общее содержание азота, ppm	2093±30	160±9	136±9	108±8
Содержание основного азота, ppm	462±13	90±4	76±4	57±4
N основной/N общий,%	22,1	56,3	55,9	53,3
Содержание серы, ppm	1494±30	77±6	58±4	40±3
Содержание ароматических соединений,% масс	56,4±0,6	25,2±0,6	25,6±0,6	26,2±0,6
Плотность, г/мл*	0,8016	0,7884	0,7878	0,7874
Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с*	2,70	3,22	3,29	3,34

\*определялись при T=100 °С

Таблица 2. Распределение углеводородов по фракциям ТМ,% масс.

Table 2. Distribution of hydrocarbons by TM fractions, wt%.

Фракция	Бензиновая (<C <sub>12</sub> )	Дизельная (C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub> )	Вакуумный газойль (C <sub>21</sub> -C <sub>37</sub> )	Тяжелый остаток (>C <sub>37</sub> )
н-Алканы	3,11	7,10	14,26	4,27
Циклоалканы	0,06	2,22	2,48	0,36
Изоалканы	0,95	1,85	8,52	2,58
Алкены	6,81	15,52	10,17	<0,05
Алкадиены	0,81	3,46	2,15	<0,05
МАУ	4,90	3,68	1,59	0,09
ДАУ	0,05	1,91	0,32	0,10
ТАУ	<0,05	0,48	0,21	<0,05
∑компонентов	16,69	36,20	39,70	7,41

Углеводородный состав термолитического масла определяли методом высокотемпературной двумерной газовой хроматографии (рис. 2).

Термолитическое масло было проанализировано методом хромато-масс-спектрометрии для изучения углеводородного состава, в частности, детального изучения состава полиароматических соединений. Исследование влияния ароматических углеводородов с конденсированными циклами на каталитический крекинг позволило установить, что конденсированные ароматические углеводороды тормозят крекинг парафинов, нафтенов и олефинов [10]. Ароматические соединения устойчивы к крекингу и приводят к повышенному коксообразованию, так как являются предшественниками кокса [11].

Общее содержание алифатических углеводов (насыщенные, ненасыщенные, ациклические и циклические углеводороды состава C<sub>9</sub>-C<sub>34</sub>), определяемое методом хромато-масс-спектрометрии составило 49,97 % масс. Содержание ПАУ составило 4,35 % масс. Полученные результаты согласуются с данными, полученными в ходе анализа методом высокотемпера-

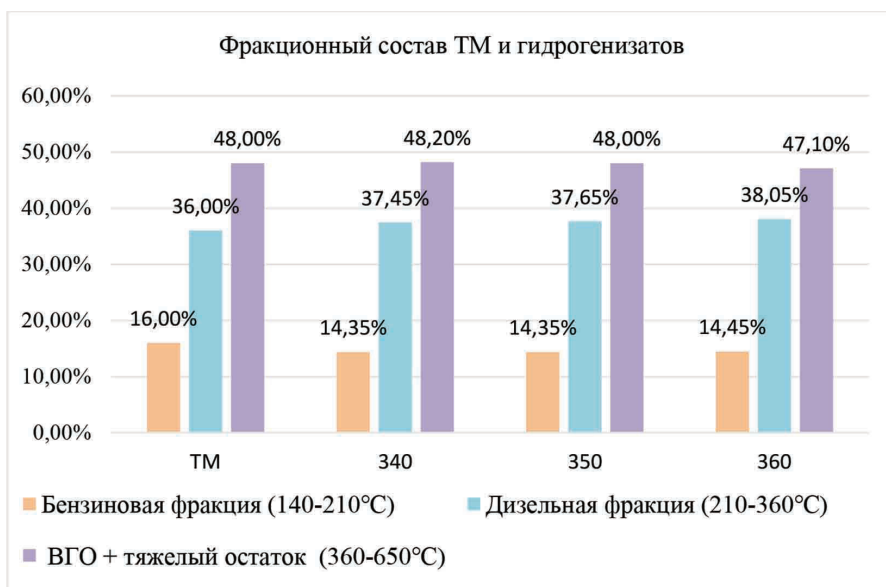


Рис. 1. Фракционный состав термолитического масла и продуктов гидроочистки

Fig. 1. Fractional composition of thermolysis oil and hydrotreating products

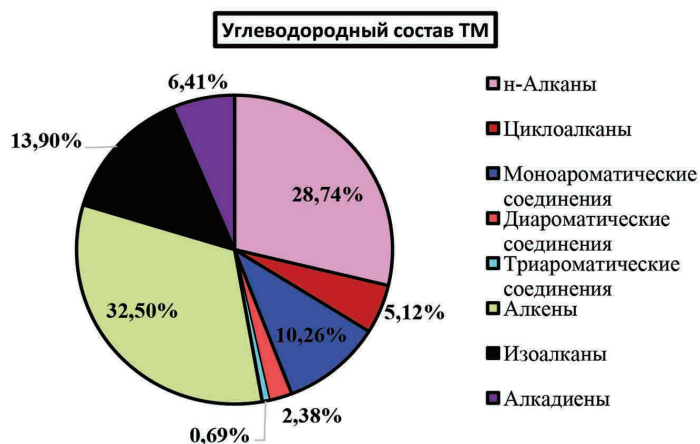
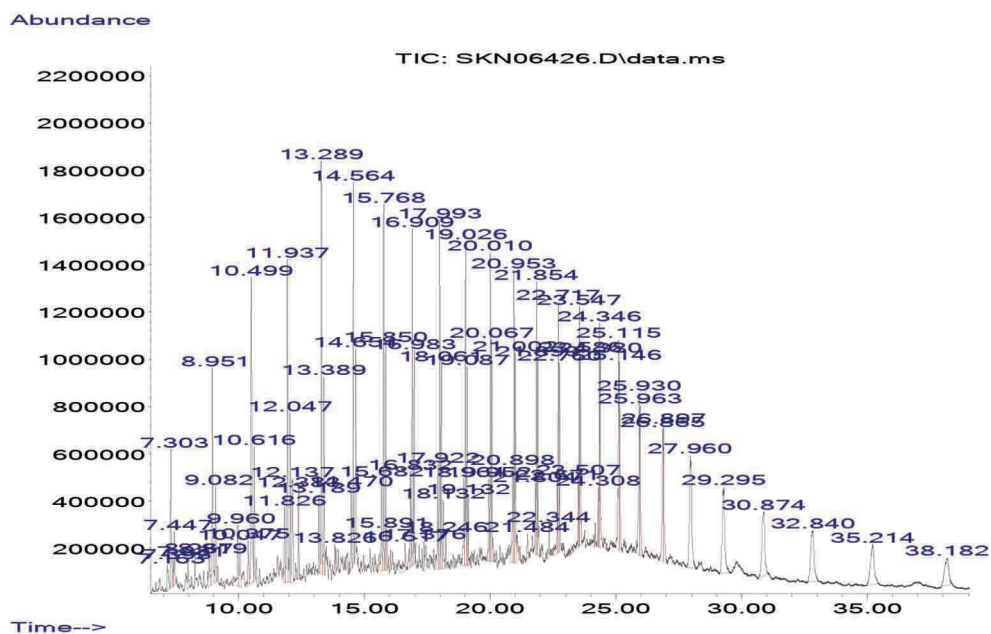


Рис. 2. Углеводородный состав термолитического масла

Fig. 2. Hydrocarbon composition of thermolysis oil

турной ГХ-ГХ. Анализ хроматограммы ТМ по полному ионному току (рис. 3) показал, что основными углеводородами являются алканы, алкены и алкадиены состава  $C_9$ - $C_{34}$ . Фрагмент реконструированной хроматограммы по характеристичным ионам с  $m/z$  85(алканы), 83(алкены) и 81(алкадиены) приведен на рис. 4. Кроме того, по характеристичным ионам выявлены следующие кластеры соединений: алкилбензолы состава  $C_3$ - $C_6$ - $C_9$ - $C_6$ ,  $C_1$ -нафталин- $C_4$ -нафталин,  $C_1$ -фенантрен- $C_2$ -фенантрен,  $C_3$ -циклогексан- $C_{14}$ -циклогексан,  $C_0$ -инден- $C_3$ -инден,  $C_0$ -бифенил-- $C_2$ бифенил. Можно сделать вывод, что в ТМ содержится порядка 1,3 % масс ПАУ с числом ароматических колец больше 3.





Исходя из полученных данных об углеводородном составе методами ГХ-ГХ, ГХ-МС и ВЭЖХ по методике ASTM D 7419, можно сделать вывод, что классическая методика, применяемая для определения ароматических соединений в нефтепродуктах (ASTM D 7419) не подходит для анализа термолитных масел. Это связано с высоким содержанием полярных соединений в ТМ (примерно 20 %), что было подтверждено в ходе анализа методом ГХ-МС с применением растворителей разной полярности в ходе пробоподготовки. Методика ASTM D 7419 не применима для анализа термолитного масла, так как в данной методике все полярные соединения суммируются с ароматическими, что приводит к недостоверным результатам о содержании ароматических соединений в ТМ и продуктах его гидрогенизационной переработки.

Таким образом, в работе было показано, что методики анализа нефтепродуктов могут быть применимы в анализе ТМ и продуктов его гидроочистки, за исключением определения ароматических соединений методом ВЭЖХ по методике ASTM D 7419. Полученные результаты анализов и зависимости изменения классических параметров в ходе гидроочистки ТМ согласуются с ранее опубликованными сведениями о процессах и превращениях, происходящих во время гидроочистки классического сырья (ВГО) [10, 11]. Это дополнительно свидетельствует о том, что условия и методы анализа для характеристики ТМ подобраны верно. Для изучения углеводородного состава ТМ были использованы два метода (ГХ-ГХ и ГХ-МС). Результаты анализов, полученные данными методами, согласуются друг с другом, что доказывает правильность подобранных методик для характеристики ТМ.

### Заключение

В работе была изучена применимость известных методик анализа нефтепродуктов к анализу ТМ и продуктов его гидроочистки, а также были предложены методы анализа углеводородного состава ТМ. Такие методы, как окислительное сжигание с хемилюминесцентным и ультрафиолетовым флуоресцентным детектированием ASTM D 5762 и ASTM D 4629 (для общего содержания N) и ASTM D 5453 (для общего содержания S), потенциометрическое титрование [6], имитированная дистилляция (ASTM D 7213), высокотемпературная двумерная газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия и метод определения плотности и вязкости (ASTM D 7042), дают информацию о групповом, элементном составе и физико-химических характеристиках продуктов. Предложенный комплекс методов позволяет получить информацию о превращениях ТМ и дает возможность изучить применимость ТМ в качестве нетрадиционного источника сырья для процессов нефтепереработки.

### Список литературы / References

- [1] Millet H., Vangheluwe P., Block C., Sevenster A., Garcia L. R. Antonopoulos The nature of plastics and their societal usage. *Plast. Environ.* (2018). 1–20, 10.1039/9781788013314–00001
- [2] <https://ach.gov.ru/upload/iblock/462/46234b3e3624fccb8b8bace5c892f2f4.pdf>
- [3] Бахонина Е. И. Современные технологии переработки и утилизации углеводородсодержащих отходов. Термические методы утилизации и обезвреживания углеводородсодержащих отходов. *Башкир. хим. журн.* 2015. 22(1). 20–29. [Bakhonina E. I. Modern technologies of processing and utilization of hydrocarbon-containing waste. Thermal methods of utilization and neutralization of hydrocarbon-containing waste. *Bashkir Chemical Journal.* 2015. 22(1). 20–29. (in Russ.)]



- [4] Kusenberg M., Zayoud C., Roosen M. A comprehensive experimental investigation of plastic waste pyrolysis oil quality and its dependence on the plastic waste composition. *Fuel Processing Technology* 227. March 2022. 107090
- [5] Serrano D. P., Escola J. M., Briones L., Arroyo M. Hydroprocessing of the LDPE thermal cracking oil into transportation fuels over Pd supported on hierarchical ZSM-5 catalyst. *Fuel* 206 (2017) 190–198; <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.003>
- [6] Nadeina K. A., Potapenko O. V., Kazakov M. O., Doronin V. P., Saiko A. V., Sorokina T. P., Kleimenov A. V., Klimov O. V., Noskov A. S. Influence of hydrotreatment depth on product composition of fluid catalytic cracking process for light olefins production. *Catalysis Today* 2021. 378. 2–9. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.04.014>
- [7] IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. *World Soil Resources Reports № 106*. 2014. FAO, Rome. 181.
- [8] Jokuty L. P., Gray M. Resistant nitrogen compounds in hydrotreated gas oil from Athabasca bitumen. *Energy Fuels* 2002. 5. 791–795.
- [9] Sadeghbeigi R. *Fluid Catalytic Cracking Handbook* / R. Sadeghbeigi. Elsevier, 2012. 352.
- [10] Обрядчиков С. Н. Соскинд Д. М. Влияние ароматических углеводородов с конденсированными цикланами на каталитический крекинг алканов, цикланов и алкенов. *Нефтяное хозяйство* 1955. [Obryadchikov S. N. Soskind D. M. Influence of aromatic hydrocarbons with condensed cyclanes on catalytic cracking of alkanes, cyclanes and alkenes. *Oil industry* 1955 (in Russ.)]
- [11] Houdek M. Refining and petrochemicals. M. Houdek. *Encyclopaedia of hydrocarbons* 2005. 247–272.