

EDN: BYDMPY

УДК 665.752

Determination of Physico-Chemical Parameters of Thermolysis Oil Obtained from Polyethylene

Valeriya S. Krest'ianinova^{*a, b},
Anastasiya V. Saiko^{a, b}, Pavel A. Dolgushev^a,
Tatyana G. Pchelnikova^b and Oleg V. Klimov^a

^a*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS
Novosibirsk, Russian Federation*

^b*N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute
of Organic Chemistry SB RAS
Novosibirsk, Russian Federation*

Received 23.08.2023, received in revised form 21.05.2024, accepted 30.05.2024

Abstract. The paper presents the results of determining the physicochemical characteristics of thermolysis oil obtained from low-density polyethylene. The hydrocarbon composition of the oil, studied by GC–GC, GC–MS and HPLC methods, showed that the main compounds are alkanes, alkenes, alkadienes and cycloalkanes, which allows us to draw a conclusion about the mechanism of polyethylene conversion during thermolysis. Data on the fractional composition, density and viscosity make it possible to characterize the resulting product from the perspective of a petroleum product. According to its main characteristics, thermolysis oil made from polyethylene is comparable to such petroleum products as vacuum gas oil and straight-run diesel fraction.

Keywords: polyethylene, thermolysis oil, plastic waste, macromolecule breakdown mechanism.

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., Klimov O. V. Determination of physico-chemical parameters of thermolysis oil obtained from polyethylene. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(2), 304–312. EDN: BYDMPY



Определение физико-химических параметров термолизного масла, полученного из полиэтилена

В. С. Крестьянинова^{а, б}, А. В. Сайко^{а, б},
П. А. Долгушев^а, Т. Г. Пчельникова^б, О. В. Климов^а

^аИнститут катализа им Г. К. Борескова СО РАН
Российская Федерация, Новосибирск

^бНовосибирский институт органической химии
им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
Российская Федерация, Новосибирск

Аннотация. В работе представлены результаты определения физико-химических характеристик термолизного масла, полученного из полиэтилена низкого давления. Углеводородный состав масла, изученный методами ГХ-ГХ, ГХ-МС и ВЭЖХ, показал, что основными соединениями являются алканы, алкены, алкадиены и циклоалканы, что позволяет сделать вывод о механизме превращения полиэтилена в процессе термолиза. Данные о фракционном составе, плотности и вязкости дают возможность охарактеризовать полученный продукт с позиции нефтепродукта. По своим основным характеристикам термолизное масло из полиэтилена сопоставимо с такими нефтепродуктами, как вакуумный газойль и прямогонная дизельная фракция.

Ключевые слова: полиэтилен, термолизное масло, пластиковые отходы, механизм распада макромолекулы.

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., Климов О. В. Определение физико-химических параметров термолизного масла, полученного из полиэтилена. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(2). С. 304–312. EDN: BYDMPY

Введение

Пластик играет важную роль в улучшении качества жизни человека уже более 50 лет. Это ключ к инновациям многих продуктов в различных сферах, таких как строительство, здравоохранение, электроника, автомобилестроение, упаковка и другие. Спрос на товарные пластмассы увеличился из-за быстрого роста населения планеты. С 1950 года во всем мире было произведено около 9,2 млрд тонн пластика. Годовые объемы производства выросли с 2 млн тонн в 1950-м до 460 млн тонн в 2020-м. Прогнозируется, что к 2050 году они увеличатся до 1,1 млрд тонн в год [1].

По возможности вторичной переработки пластмассы делятся на термопласты (в основе лежат полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол), сохраняющие способность к повторной переработке, и реактопласты (основой являются фенолформальдегидные, полиэфир-

ные, эпоксидные и карбамидные смолы), преобразующиеся в процессе формования в неплавкие и нерастворимые материалы (так называемые шитые полимеры) [2].

Одним из основных методов химической переработки пластиковых отходов является термоллиз. Термоллиз – реакция химического разложения при высокой температуре (500–800 °С), возникающая при термической обработке в отсутствие воздуха (кислорода) [3].

Основным продуктом термоллиза пластиковых отходов является термолizное масло (ТМ). Углеводородный состав ТМ напрямую зависит от полимеров, входящих в состав твердых бытовых отходов. Ранее исследователями было показано, что термоллиз полиэтилена происходит за счет термической дегградации с образованием большого количества продуктов от C₁ до C₅₀ [4]. Продукты имеют широкое распределение молекулярных масс. Выход газа обычно низкий, жидкая фракция, в свою очередь, является основным продуктом термоллиза [5, 6]. Линейные парафины и терминальные олефины были основными продуктами при температуре процесса, равной 500 °С, при 800 °С количество терминальных олефинов стало преобладать над парафинами [7]. Однако сравнение масла из полиэтилена с нефтепродуктами ранее не было изучено и является актуальной задачей на пути переработки пластиковых отходов.

Ранее нами были изучены физико-химические характеристики смесового термолizного масла из реальных бытовых отходов [8], а также показано, что его можно использовать в качестве альтернативы современным нефтепродуктам и вовлекать в такие процессы, как гидроочистка и каталитический крекинг [9]. Однако ввиду неоднородности состава бытовых отходов невозможно: во-первых, всегда получать термолizное масло с одинаковыми характеристиками, во-вторых, предсказать его свойства.

Поскольку переработка пластиковых отходов и поиск альтернативы не возобновляемым нефтяным ресурсам являются перспективными задачами, детальное изучение превращений индивидуальных полимеров в процессе термоллиза является актуальной задачей на пути переработки пластиковых отходов и внедрения продуктов в процессы классической нефтепереработки.

В данной работе были определены физико-химические параметры ТМ, полученного из полиэтилена низкого давления для характеристики его с позиции нефтепереработки.

Экспериментальная часть

1. Приготовление термолizного масла из полиэтилена.

Термолizное масло готовили на лабораторной установке периодического действия. Процедура приготовления включала нагрев полиэтилена низкого давления высокой плотности ООО «Ставролен» (ПНД) от комнатной температуры до 450 °С со скоростью 8 °С/мин в токе азота. ПЭ загружали в кварцевый реактор объёмом 2 л. В реактор подавали азот с расходом 50 мл/мин. Полученный продукт выдерживали при 450 °С в течение часа. Жидкий продукт собирали в стеклянную тару.

2. Определение содержания ароматических соединений в ТМ из ПЭ.

Определение содержания ароматических соединений в термолizном масле 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.

3. Определение группового состава ТМ из ПЭ 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.

4. Определение группового состава ТМ из ПЭ методом ГХ–МС.

Анализ проводили на газовом хроматографе AT 6890N (Agilent Technologies, USA) с масс-селективным детектором AT 5975N и автосамплером AT 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.

5. Определение фракционного состава ТМ из ПЭ.

Распределение интервалов кипения ТМ 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.

6. Определение плотности и вязкости ТМ из ПЭ.

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.

7. Определение элементного состава ТМ из ПЭ.

Элементный анализ выполняли на автоматическом CHNS-анализаторе EURO EA 3000. Взвешивание образцов производилось на весах Sartorius CP2P (Германия). Сожжение пробы происходило в вертикальном реакторе в динамическом режиме при 1050 °С, в токе He, с добавкой O₂ (10 мл) в момент введения пробы. Образовавшиеся N₂, CO₂, H₂O и SO₂ разделялись на колонке с Порапак Q и определялись детектором по теплопроводности (катарометром). Расчет проводили с помощью программы Callidus, поставляемой вместе с анализатором.

Результаты и обсуждение

Основной целью работы было определение физико-химических характеристик ТМ, полученного из полиэтилена низкого давления для изучения механизма его превращения в процессе термоллиза и оценки возможности использования в качестве альтернативного сырья для топливных процессов классической нефтепереработки. Выбор методик анализа был обусловлен их применимостью к анализу термоллизных масел и возможностью получения результатов, позволяющих охарактеризовать ТМ из ПЭ с позиции нефтепродукта [10]. На рис. 1 представлен фракционный состав ТМ из ПЭ. Можно заметить, что доля легких фракций (бензиновая и дизельная) составила 20,0 и 45,0 % соответственно, что позволяет предположить, что основными компонентами, входящими в состав ТМ, являются углеводороды состава C₆-C₃₄. Результаты

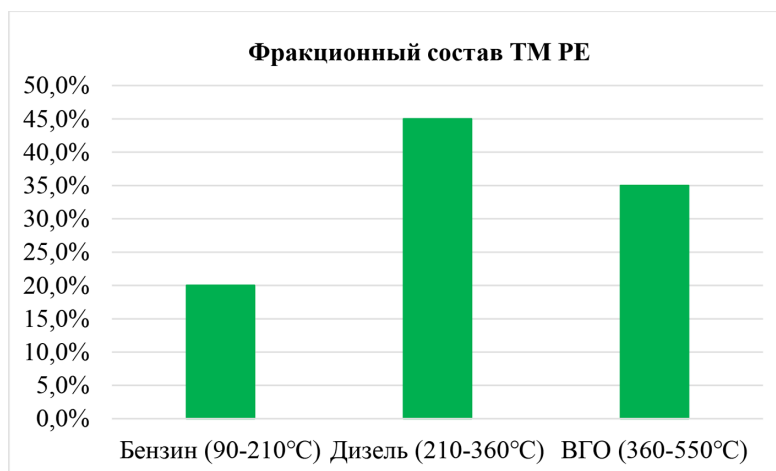


Рис. 1. Фракционный состав термолитического масла из полиэтилена

Fig. 1. Fractional composition of thermolysis oil obtained from polyethylene

определения плотности, кинематической вязкости, элементного состава и содержания ароматических соединений продемонстрированы в табл. 1. Можно заметить, что доля ароматических соединений достаточно низкая, это свидетельствует о том, что основными продуктами термического разложения полиэтилена являются алифатические углеводороды. Отношение углерода к водороду, полученное из элементного состава, подтверждает предложенную гипотезу. Кинематическая вязкость ТМ из ПЭ (3,80 мм²/с) при 40 °С сопоставима с вязкостью дизельного топлива и ниже вязкости вакуумного газойля. Плотность ТМ при 40 °С лежит в диапазоне между бензиновой и дизельной фракцией. Это позволяет сделать вывод о том, что полученный продукт в исходном виде соответствует лёгкому газойлю каталитического крекинга. После проведения процесса разгонки мы можем получить бензиновую и дизельную фракцию, а также остаток, схожий с вакуумным газойлем.

Нами был детально изучен углеводородный состав ТМ из ПЭ методом высокотемпературной двумерной газовой хроматографии (ГХ-ГХ). Хроматограмма изображена на рис. 2. Угле-

Таблица 1. Результаты определения основных параметров ТМ из ПЭ

Table 1. Results of determining the main parameters of TM from polyethylene

Показатель	ТМ из ПЭ
Кинематическая вязкость, мм ² /с (при T=40 °С)	3,80
Плотность, г/см ³ (при T=40 °С)	0,78
Содержание углерода, % масс	83,4
Содержание водорода, % масс	14,6
Содержание моноароматических углеводородов, % масс	4,4
Содержание диароматических углеводородов, % масс	0,7
Содержание три и более ароматических углеводородов, % масс	0,2

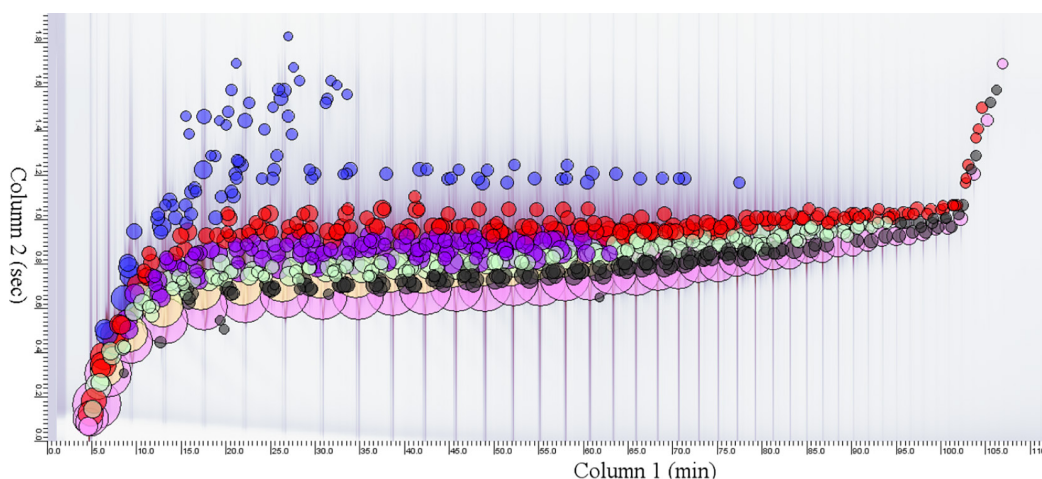


Рис. 2. Хроматограмма термолизного масла

Fig. 2. Chromatogram of TM

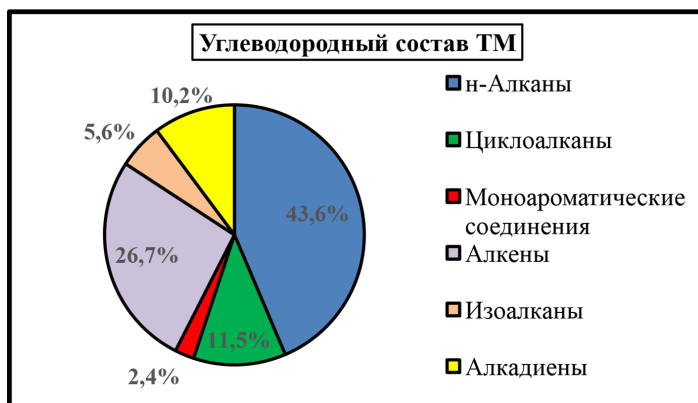


Рис. 3. Углеводородный состав термолизного масла

Fig. 3. Hydrocarbon composition of thermolysis oil

водородный состав ТМ представлен на рис. 3. Можно заметить, что основными углеводородами в ТМ являются алканы, алкены, алкадиены и циклоалканы. Также используемая методика демонстрирует распределение углеводородов по нефтяным фракциям, которое представлено в табл. 2. Результаты, полученные методом ГХ-ГХ о суммарном содержании компонентов во фракциях и методом имитированной дистилляции, согласуются друг с другом, что говорит о достоверности полученных данных.

Термолизное масло было проанализировано методом хромато-масс-спектрометрии для изучения углеводородного состава. Анализ хроматограммы ТМ из ПЭ по полному ионному току (рис. 3) показал, что основными углеводородами являются алканы, алкены, алкадиены состава C_9 - C_{34} и алкилциклогексаны состава C_9 - C_{20} . Фрагмент реконструированной хроматограммы по характеристическим ионам с m/z 85 (алканы), 83 (алкены), 82 (алкилциклогексаны) и 81 (алкадиены) приведен на рис. 4.

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

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

Фракция	Бензиновая (<C ₁₂)	Дизельная (C ₁₂ -C ₂₀)	Вакуумный газойль (C ₂₁ -C ₃₇)	Тяжелый остаток (>C ₃₇)
н-Алканы	8,58	17,24	17,00	0,76
Циклоалканы	2,81	3,11	5,20	0,35
Изоалканы	0,09	2,00	3,29	0,25
Алкены	5,17	14,15	7,31	0,12
Алкадиены	1,36	6,44	2,41	<0,05
МАУ	1,47	0,69	0,21	0,09
∑компонентов	19,48	43,63	35,42	1,47

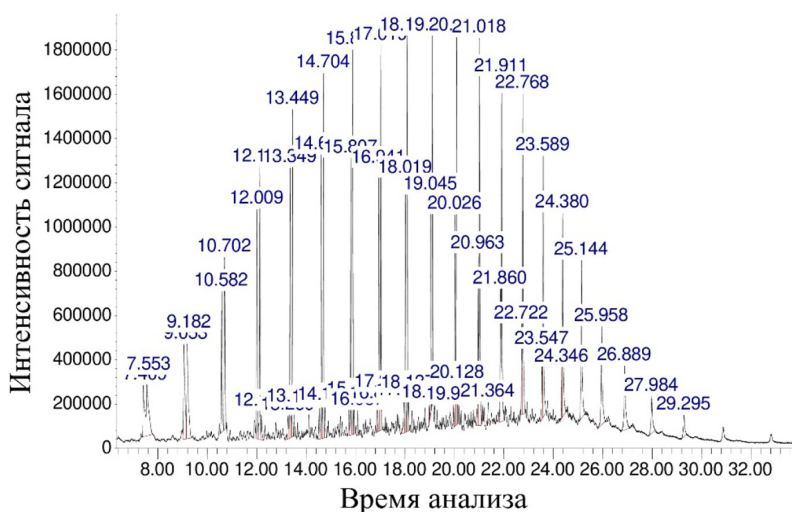


Рис. 4. Хроматограмма ТМ по полному ионному току

Fig. 4. Chromatogram of TM based on total ion current

Исходя из полученных данных об углеводородном составе методами ГХ-ГХ, ГХ-МС и ВЭЖХ по методике ASTM D 7419, можно сделать вывод, что основными классами углеводородов в ТМ являются алканы, алкены и алкадиены. Этот факт согласуется с литературными данными о превращении полиэтилена в процессе термолиза, а именно: известно, что термическая деградация полиэтилена проходит по механизму статистического разрыва связей, в результате чего среди конечных продуктов присутствуют главным образом парафины, олефины и терминальные алкадиены [11]. Продукты имеют широкое распределение молекулярных масс. Выход газа обычно низкий, жидкая фракция, в свою очередь, является основным продуктом термолиза [5, 6]. Полученные результаты анализа ТМ из ПЭ, как видно, согласуются с литературными данными. Являются ли н-парафины и терминальные олефины основными продуктами термического разложения ПЭ, сильно зависит от экспериментальных условий.

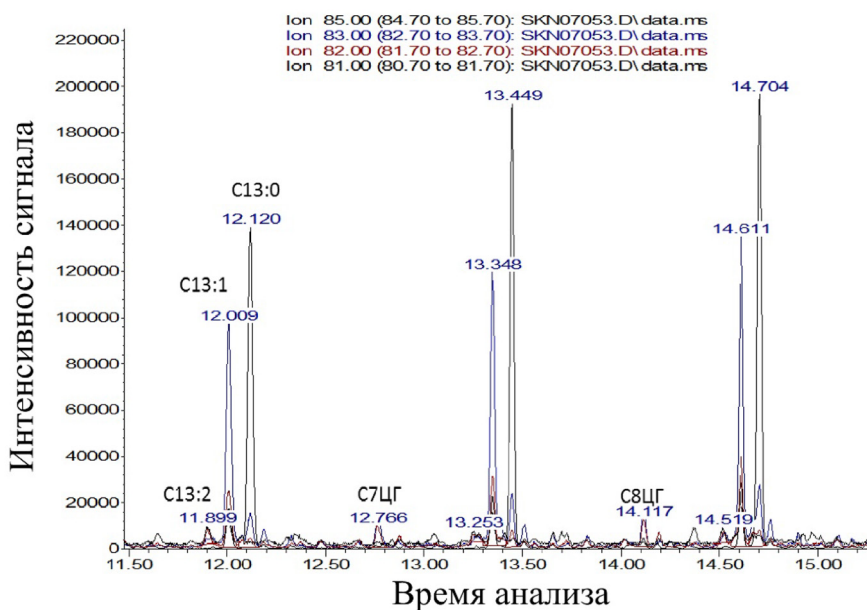


Рис. 5. Фрагмент реконструированной хроматограммы по характеристичным ионам с m/z 85 (алканы), 83 (алкены), 82 (алкилциклогексаны) и 81 (алкадиены)

Fig. 5. Fragment of the reconstructed chromatogram by characteristic ions with m/z 85 (alkanes), 83 (alkenes), 82(alkylcyclohexanes) and 81 (alkadienes)

Нами было показано, что в процессе термоллиза полиэтилена при 450 °С образуется высоко алифатический продукт, что является положительной характеристикой полученного масла, так как открывает возможности для его использования в качестве альтернативы или добавки к прямогонному дизельному топливу, поскольку алифатические соединения воспламеняются при низкой температуре и давлении и служат основными компонентами топлива.

По данным о фракционном составе, плотности, вязкости и отношении углерода к водороду ТМ из ПЭ также можно внедрять в топливные процессы классической нефтепереработки, тем самым открывая широкие возможности для переработки пластиковых отходов. Также стоит заметить, что доля ПЭ в твердых бытовых отходах составляет преобладающие 35 %. Углеводородный состав продукта термоллиза полиэтилена будет положительно влиять на качество ТМ из смеси различных пластмасс, обогащая его парафинами и олефинами, которые являются основными компонентами нефтепродуктов и определяют их детонирующую способность в двигателях внутреннего сгорания.

Заключение

В работе были изучены физико-химические параметры термоллизного масла, полученного из полиэтилена, такие как фракционный состав, плотность, вязкость, углеводородный состав методами ГХ-ГХ и ГХ-МС, содержание ароматических соединений и элементный состав. Было показано, что основными продуктами термоллиза полиэтилена без доступа воздуха при 450 °С являются алканы, алкены, алкадиены и циклоалканы, что экспериментально подтверждает статистический механизм распада макромолекулы.

Исходя из параметров ТМ из ПЭ с точки зрения нефтепереработки и перспективы утилизации отходов, термолизное масло из полиэтилена сопоставимо с таким нефтепродуктом, как лёгкий газойль каталитического крекинга, а также может использоваться в качестве добавки к таким продуктам, как прямогонное бензиновое и дизельное топливо, а также к вакуумному газойлю.

Список литературы / References

- [1] Minderoo foundation, <https://www.minderoo.org> – дата обращения 27.01.2023.
- [2] Бондалетова Л. И. Бондалетов В. Г. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие. *Томск: Изд-во Томского политехнического университета 2013.* 118 [Bondaletova L. I. Bondaletov V. G. Polymer composite materials (part 1): study guide. *Tomsk: Publishing House of Tomsk Polytechnic University 2013.* 118 (In Rus.)]
- [3] Ковалева Н. Ю. Пиролиз пластиковых отходов. Обзор. *Химическая безопасность 2020.* 4(1), 48–79. [Kovaleva N. Yu. Pyrolysis of plastic waste. Review. *Chemical safety 2020.* 4(1), 48–79. (In Rus.)]
- [4] Seeger M. Thermal decomposition and volatilisation of poly (olefins). *Energy and Fuels 1977.* 4, 407–411.
- [5] Kaminsky W. Catalytical and thermal pyrolysis of polyolefins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2007.* 79, 368–374.
- [6] Predel M. Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidised-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes. *Polymer Degradation Stability 2000.* 70, 373–385.
- [7] Hernández M. R. Pyrolysis of post-consumer waste plastics for the recovery of btx-aromatics using a fluidized bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2007.* 78, 272–281.
- [8] Климов О. В., Надеина К. А., Сайко А. В., Крестьянинова В. С., Ватутина Ю. В., Богомолова Т. С., Саломатина А. А., Долгушев П. А. Изучение свойств продуктов гидроконверсии термолизного масла, получаемого из отходов смесевых пластиков. *Экология и промышленность России 2023.* 27(2), 5–21. [Klimov O. V., Nadeina K. A., Saiko A. V., Krest'ianinova V. S., Vatutina Yu. V., Bogomolova T. S., Salomatina A. A., Dolgushev P. A. Study of the properties of products of hydroconversion of thermolysis oil obtained from mixed plastic waste. *Ecology and Industry of Russia 2023.* 27(2), 15–21. (In Rus.)]
- [9] Klimov, O. V., Nadeina, K. A., Potapenko, O. V., Vatutina, Y. V., Saiko, A. V., Koveza, V. A., Noskov, A. S. Refining of chlorine-containing plastic wastes by traditional hydrotreating and catalytic cracking processes. *Fuel 2023.* 49, 128651:1–11.
- [10] Крестьянинова В. С., Сайко А. В., Долгушев П. А., Пчельникова Т. Г., Надеина К. А., Климов О. В. A set of methods for studying thermolysis oils and products of their hydrogenation processing. *Journal of the Siberian Federal University. Chemistry 2023.* 16(1), 87–95. [Krest'ianinova V. S., Saiko A. V., Dolgushev P. A., Pchelnikova T. G., Nadeina K. A., Klimov O. V. (In Rus.)]
- [11] Wampler T. P. Thermometric behavior of polyolefins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 1989.* 15, 187–195.