

Научная статья

УДК 665.752

DOI: 10.15372/KhUR2025657

EDN: MRLTDJ

Изучение физико-химических характеристик термолизного масла из полипропилена

В. С. КРЕСТЬЯНИНОВА^{1,2}✉, А. В. САЙКО^{1,2}, П. А. ДОЛГУШЕВ¹, О. В. КЛИМОВ¹¹Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия²Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: kvs@catalysis.ru✉, saiko@catalysis.ru, dolgushevpa@catalysis.ru, klm@catalysis.ru

Аннотация

Определены физико-химические характеристики термолизного масла, полученного из полипропилена. Углеводородный состав, изученный методами двумерной газовой хроматографии и высокоэффективной жидкостной хроматографии, а также расчет йодного числа показывают, что основными компонентами полученного масла являются изоалканы и алкены. Полученные результаты позволяют сделать выводы о механизме превращения полипропилена в процессе термолиза, а данные о фракционном составе, плотности и вязкости – дополнительно охарактеризовать термолизное масло с позиции перспективного нефтепродукта.

Ключевые слова: полипропилен, термолизное масло, термолиз, пластиковые отходы, механизм распада макромолекулы, нефтепереработка, дизельное топливо

Финансирование: работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-20013) и Новосибирской области (соглашение № р-5 от 06.04.2022).

Для цитирования: Крестьянинова В. С., Сайко А. В., Долгушев П. А., Климов О. В. Изучение физико-химических характеристик термолизного масла из полипропилена // Химия в интересах устойчивого развития. 2025. Т. 33, № 3. С. 330–336. DOI: 10.15372/KhUR2025657. EDN: MRLTDJ.

Original article

Study of the physicochemical characteristics of thermolysis oil from polypropylene

V.S. KRESTYANINOVA^{1,2}✉, A.V. SAIKO^{1,2}, P.A. DOLGUSHEV¹, O.V. KLIMOV¹¹Boriskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia²Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

E-mail: kvs@catalysis.ru✉, saiko@catalysis.ru, dolgushevpa@catalysis.ru, klm@catalysis.ru

Abstract

Physicochemical characteristics of thermolysis oil obtained from polypropylene have been determined. The hydrocarbon composition, studied by two-dimensional gas chromatography and high performance liquid chromatography, as well as calculation of the iodine value, shows that the major components of the resulting oil are

isoalkanes and alkenes. The results obtained allow us to draw conclusions about the mechanism of polypropylene transformation during thermolysis, and data on the fractional composition, density and viscosity further characterise thermolysis oil from the perspective of a petroleum product.

Keywords: polypropylene, thermolysis oil, thermolysis, plastic waste, macromolecule decomposition mechanism, oil refining, diesel fuel

ВВЕДЕНИЕ

Проблема утилизации пластиковых отходов чрезвычайно актуальна и имеет глобальное значение, поскольку мировое производство пластмасс показывает устойчивую тенденцию к росту. В настоящее время в мире производится порядка 400 млн т различных видов пластмасс, и, по прогнозам, к 2050 г. около 12 000 млн т накопленных пластиковых отходов будет выброшено на свалки или в окружающую среду [1].

Пластмассы используются в повседневной жизни в качестве упаковки [2], одежды и спортивного инвентаря [3], биомедицинских устройств [4], электронных компонентов [5], а также во множестве других областей. Большую часть пластмасс получают за счет использования невозобновляемых нефтяных ресурсов. Острая необходимость доступа к новым технологиям переработки и повторного использования пластмасс очевидна, учитывая их происхождение и пагубное влияние на окружающую среду [6, 7]. Одним из наиболее перспективных способов переработки пластиковых отходов считается термоллиз.

Термоллиз – это эндотермический, некаталитический процесс, который, как правило, проводится при высокой температуре в диапазоне 500–800 °С, что приводит к образованию летучей смеси, которая в дальнейшем разделяется на конденсируемую жидкую фракцию и неконденсирующиеся углеводородные газы, твердый кокс или другие твердые остатки [8]. Состав продуктов, получаемых в процессе термоллиза, зависит от свойств сырья, температуры процесса, давления, времени пребывания в реакторе и скорости нагрева [9, 10]. Основным продуктом термоллиза пластиковых отходов является термолizное масло (ТМ).

Полипропилен (ПП) остается одним из самых используемых полимерных материалов за счет его химической стабильности, низкой плотности и высокой температуры плавления по сравнению с другими аналогичными полимерами, что позволяет использовать ПП для изготовления термостойких изделий [11]. Полиолефины составляют порядка 66.9 % от всех пласт-

масс в твердых бытовых отходах [12], а также не содержат в своем составе гетероатомов, что определяет их потенциальную пригодность для переработки с целью получения ценных углеводородных продуктов. В литературных источниках часто описывается процесс термоллиза как индивидуального ПП [13, 14], так и смеси с другими пластмассами [15–17], однако возможность внедрения полученных продуктов в процессы нефтепереработки ранее не была исследована.

В предыдущих работах нами были изучены физико-химические характеристики смесового ТМ из реальных бытовых отходов [18], а также показано, что его можно использовать в качестве альтернативы современным нефтепродуктам и вовлекать в такие процессы, как гидроочистка и каталитический крекинг [19]. Однако, ввиду неоднородности состава бытовых отходов, невозможно, во-первых, всегда получать ТМ с одинаковыми характеристиками, во-вторых, предсказать их физико-химические свойства. Поэтому детальное изучение превращений индивидуальных полимеров в процессе термоллиза представляется актуальной задачей на пути переработки пластиковых отходов и внедрения продуктов в процессы классической нефтепереработки.

Цель данной работы – определение физико-химических характеристик термолizного масла, полученного из полипропилена, и оценка возможности внедрения этого продукта в процессы нефтепереработки в качестве альтернативного сырья или добавки к традиционным нефтепродуктам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление термолizного масла из полипропилена

Термолizное масло готовили на лабораторной установке периодического действия. Полипропилен (ООО “Ставролен”, Россия) загружали в кварцевый реактор объемом 2 л и нагревали от комнатной температуры до 430 °С со скоростью 8 °С/мин в токе азота. Азот подавали в реактор со скоростью 30 мл/мин. Получен-

ный в ходе нагревания жидкий продукт выдерживали при 430 °С в течение 1 ч. Выход термолизного масла составил 53 мас. %.

Определение содержания ароматических соединений в термолизном масле

Определение содержания ароматических соединений в ТМ проводили по методике ASTM D6591 с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на ВЭЖХ-хроматографе Agilent 1260 Infinity (Agilent Technologies, США), снабженном системой силикагель-аминных колонок. Результаты анализа характеризуются прецизионностью <5 отн. %.

Определение группового состава термолизного масла методом двумерной газовой хроматографии

Определение группового состава ТМ проводили методом двумерной газовой хроматографии (ГХ-ГХ) с использованием газового хроматографа Agilent GC 7890B (Agilent Technologies, США) оборудованного CFT модулятором и автоматическим пробоотборником жидкостей Agilent 7693A и пламенно-ионизационным детектором (ПИД) (380 °С, 50 Гц). Условия анализа: неполярная колонка первого измерения – VF-5ht UltiMetal, колонка второго измерения средней полярности – DB-17HT (50 % фенил)-метилсилоксан (Agilent Technologies, США).

Определение фракционного состава термолизного масла

Распределение интервалов кипения ТМ определяли по методике ASTM D7213. Исследования проводились с помощью газового хроматографа Agilent 7890B с пламенно-ионизационным детектором методом имитированной дистилляции. Образцы предварительно разбавляли сероуглеродом для снижения вязкости. Результаты анализа характеризуются погрешностью 2–5 °С.

Определение плотности и вязкости термолизного масла

Динамическую, кинематическую (расчетную) вязкость и плотность определяли по методике ASTM D7042 с использованием вискозиметра-плотномера Штабингера SVM 3000 (Anton Paar, Австрия). Вязкость и плотность были измерены при температуре 40 °С. Результаты анализа характеризуются прецизионностью 5 отн. %.

Определение элементного состава термолизного масла

Элементный анализ выполняли с помощью автоматического CHNS-анализатора EURO EA 3000 (Eurovector Instruments, Италия). Взвешивание образцов осуществлялось 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 газы N₂, CO₂, H₂O и SO₂ разделяли на колонке с адсорбентом PoraPak Q и определяли детектором по теплопроводности (катарометром). Расчет проводили с помощью программы Callidus, поставляемой вместе с анализатором.

Йодное число

Определение йодного числа на 100 г продукта и пересчет на массовую долю непредельных соединений проводили по ГОСТ 2070-82. Настоящий стандарт устанавливает метод определения йодных чисел и массовой доли непредельных углеводородов в бензинах, топливах для реактивных двигателей, дизельных топливах и других светлых нефтепродуктах. Навеску термолизного масла растворяли в ацетоне, добавляли спиртовой раствор йода и выдерживали в течение 5 мин. Раствор образца титровали 0.1 М раствором тиосульфата натрия с использованием автоматического потенциометрического титратора “Аквилон” АТП-02 (Россия), снабженного платиновым и хлорсеребряным электродами до скачка потенциала. Точку эквивалентности определяли с помощью программного обеспечения титратора Titrate 5.0 Base с точностью до 0.01 мл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основной целью работы являлось определение физико-химических параметров ТМ, полученного из полипропилена, для подтверждения механизма его превращения в процессе термолиза и изучения возможности внедрения в качестве альтернативного сырья в топливные процессы классической нефтепереработки. Выбор методик анализа обусловлен их применимостью к анализу ТМ и возможностью получения результатов, позволяющих охарактеризовать ТМ из ПП с позиции нефтепродукта [20]. На рис. 1 представлен фракционный состав ТМ из ПП. Можно заметить, что доля светлых фракций (бензиновая и дизельная) составила 40 и 34 %

соответственно. Это позволяет предположить, что основными компонентами, входящими в состав ТМ, являются углеводороды состава C_6-C_{34} . Результаты определения плотности, кинематической вязкости, элементного состава, содержания ароматических соединений и непредельных углеводородов приведены в табл. 1. Соотношение С/Н, рассчитанное из элементного состава, подтверждает этот результат. Кинематическая вязкость ТМ из ПП ($1.9 \text{ мм}^2/\text{с}$) при 40°C соответствует вязкости дизельного топлива ($2.0-4.5 \text{ мм}^2/\text{с}$). Плотность ТМ при 40°C находится в диапазоне плотностей бензиновой и дизельной фракций ($0.69-0.84 \text{ г/см}^3$). Таким образом, исходя из физических характеристик ТМ, можно сделать вывод о возможности использования полученного продукта в качестве альтернативы бензиновой и дизельной фракции нефти.

Для детального изучения углеводородного состава и получения достоверных результатов ТМ из ПП было проанализировано тремя различными методами: ВЭЖХ – для определения содержания ароматических соединений, ГХ-ГХ – для исследования группового состава, определение йодного числа – для выяснения содержания непредельных углеводородов. Можно заметить (см. табл. 1), что общая доля ароматических соединений составляет 1.0 мас. %. Это свидетельствует о том, что основными продуктами термического разложения полипропилена являются алифатические углеводороды. При пересчете значения йодного числа для ТМ из ПП содержание непредельных углеводородов составило 14 мас. %.

Нами был детально изучен углеводородный состав ТМ из ПП методом высокотемпературной двумерной газовой хроматографии. Хроматограмма представлена на рис. 2. Углеводородный состав ТМ приведен на рис. 3. Можно заметить, что основными углеводородами в ТМ являются изоалканы и алкены, содержание моноароматических соединений составило 1.0 мас. %. Это согласуется с результатом, полученным методом ВЭЖХ (0.8 мас. %). Содержание алкенов, полученное методом ГХ-ГХ, составило 12 мас. %. Этот результат согласуется с величиной содержания непредельных углеводородов, полученной при определении йодного числа (14 мас. %). Соответствие результатов, полученных разными методами, позволяет судить о достоверности экспериментальных данных и правильности подбора методик анализа ТМ из ПП.

Используемая методика определения углеводородного состава позволяет продемонстри-

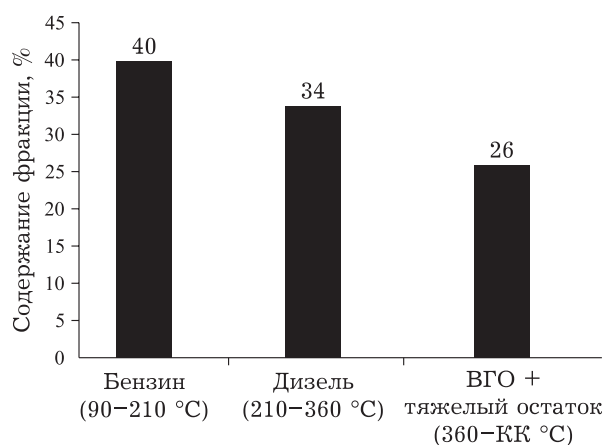


Рис. 1. Фракционный состав термолитического масла из полипропилена, определенный методом имитированной дистилляции. ВГО – вакуумный газойль, КК – температура конца кипения.

ровать распределение углеводородов по нефтяным фракциям (табл. 2). Результаты исследования суммарного содержания компонентов во фракциях, полученные методами ГХ-ГХ и имитированной дистилляции (см. рис. 1), согласуются друг с другом, что также подтверждает их достоверность.

Исходя из данных об углеводородном составе, полученных методами ГХ-ГХ, ВЭЖХ по методике ASTM D6591, а также по ГОСТ 2070-82, можно сделать вывод, что основными классами углеводородов в ТМ являются изоалканы и алкены. Этот факт согласуется с литературными данными о превращении полипропилена в процессе термолиза. Действительно, известно, что термическая деградация полипропилена приводит к расщеплению углеводородной цепи (преимущественно между вторичными и третичными атомами углерода), в результате чего среди конечных продуктов присутствуют главным об-

ТАБЛИЦА 1

Основные характеристики термолитического масла из полипропилена

Показатель	Значение
Кинематическая вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$ (при 40°C)	1.9
Плотность, г/см^3 (при 40°C)	0.77
Содержание, мас. %:	
углерода	86.0
водорода	14.0
моноароматических углеводородов	0.8
диароматических углеводородов	0.1
полиароматических углеводородов (три и более кольца)	0.1
непредельных углеводородов	14.0

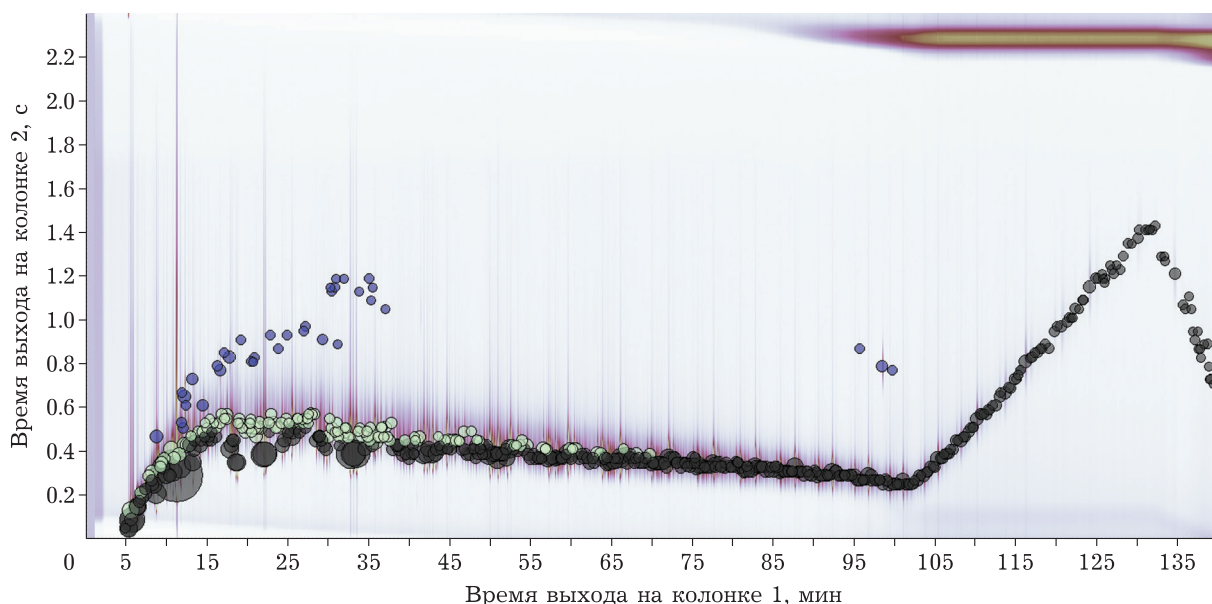


Рис. 2. Хроматограмма термолизного масла из полипропилена, полученная методом высокотемпературной двумерной газовой хроматографии.

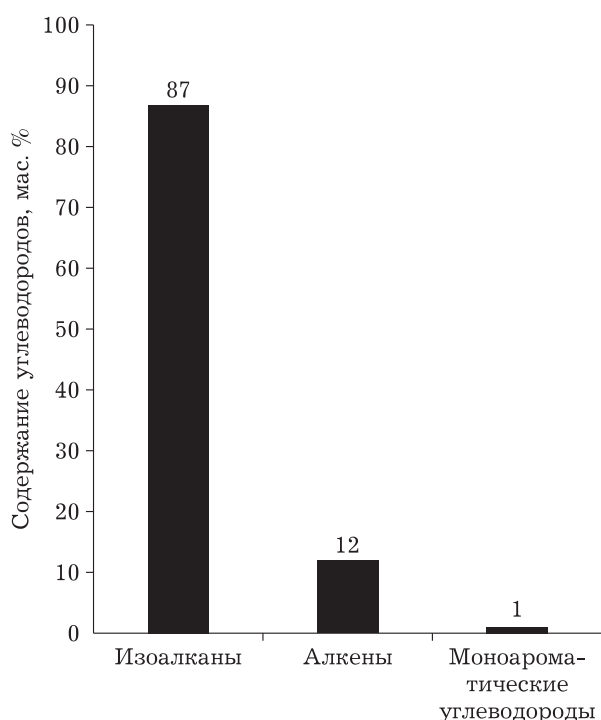


Рис. 3. Углеводородный состав термолизного масла из полипропилена, определенный методом высокотемпературной двумерной газовой хроматографии.

разом изопарафины и олефины [21]. Продукты имеют широкое распределение молекулярных масс. Выход газа обычно низкий, жидкая фракция, в свою очередь, является основным продуктом термолиза [22, 23]. Таким образом, литературные данные подтверждаются полученными

ми результатами анализа ТМ из ПП (см. табл. 1, 2 и рис. 2, 3).

Нами было показано, что в процессе термолиза полипропилена при 430 °С образуется высокоалифатический продукт. Это можно считать ценной характеристикой полученного ТМ, так как открывает возможности для его использования в качестве альтернативного сырья или добавки к прямогонному дизельному топливу, поскольку алифатические соединения воспламеняются при низкой температуре и давлении и являются полезным компонентом топлива.

На основании данных о фракционном составе, плотности, вязкости и соотношении С/Н можно заключить, что термолизное масло из ПП подходит для внедрения в топливные процессы классической нефтепереработки. Это открывает широкие возможности для переработки пластиковых отходов. Также стоит заметить, что доля ПП в пластиковых отходах составляет 26 %. Следовательно, углеводородный состав термолизного масла из ПП будет положительно влиять на качество ТМ из смеси различных пластмасс, обогащая его алифатическими разветвленными молекулами изоалканов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием различных методов исследования изучены физико-химические характеристики полученного из полипропилена термолизного масла – фракционный состав, плот-

ТАБЛИЦА 2

Распределение углеводов по нефтяным фракциям в термолитном масле, мас. %

Состав углеводов	Фракция			
	Бензиновая ($<C_{12}$)	Дизельная ($C_{12}-C_{20}$)	Вакуумный газойль ($C_{21}-C_{37}$)	Тяжелый остаток ($>C_{37}$)
Изоалканы	35.9	26.5	20.6	4.0
Алкены	4.7	6.2	1.1	<0.01
Моноароматические углеводороды	0.8	0.1	0.1	<0.01
Сумма	41.4	32.8	21.8	4.0

ность, вязкость, элементный и углеводородный состав, содержание ароматических соединений и непредельных углеводов. Показано, что основными продуктами термолитиза полипропилена без доступа воздуха при 430 °С являются изоалканы и алкены. Этот факт экспериментально подтверждает, что деструкция макромолекулы происходит за счет разрыва связей между вторичными и третичными атомами углерода. Показано, что по кинетической вязкости и плотности ТМ из ПП сопоставимо с такими нефтепродуктами, как прямогонное дизельное топливо и прямогонная бензиновая фракция. Для целей нефтепереработки и утилизации отходов полученные в процессе разгонки фракции ТМ из ПП можно применять в качестве добавки в перечисленные ранее нефтепродукты.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- Ковалева Н. Ю., Раевская Е. Г., Рощин А. В. Пиролиз пластиковых отходов. Обзор // Хим. безопасность. 2020. Т. 4, № 1. С. 48–79.
- Malik N., Kumar P., Shrivastava S., Ghosh S. B. An overview on PET waste recycling for application in packaging // Int. J. Plast. Technol. 2017. Vol. 21, No. 1. P. 1–24.
- Kaufmann J. New materials for sports equipment made of anisotropic fiber-reinforced plastics with stiffness related coupling effect // Procedia Eng. 2015. Vol. 112. P. 140–145.
- McKeen L. W. Plastics used in medical devices // Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices / K. Modjarrad, S. Ebnesajjad (Eds.). Amsterdam: Elsevier, 2014. P. 21–54.
- Day M., Cooney J. D., Touchette-Barrette C., Sheehan S. E. Pyrolysis of mixed plastics used in the electronics industry // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1999. Vol. 52, No. 2. P. 199–224.
- Hidalgo-Ruz V., Gutow L., Thompson R. C., Thiel M. Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification // Environ. Sci. Technol. 2012. Vol. 46, No. 6. P. 3060–3075.
- Gestoso I., Cacabelos E., Ramalhosa P., Canning-Clode J. Plasticrasts: a new potential threat in the Anthropocene's rocky shores // Sci. Total Environ. 2019. Vol. 687. P. 413–415.
- López A., de Marco I., Caballero B. M., Laresgoiti M. F., Adrados A. Pyrolysis of municipal plastic wastes: influence of raw material composition // Waste Manage. 2010. Vol. 30, No. 4. P. 620–627.
- López A., de Marco I., Caballero B. M., Laresgoiti M. F., Adrados A., Torres A. Pyrolysis of municipal plastic waste II: influence of raw material composition under catalytic conditions // Waste Manage. 2011. Vol. 31, No. 9–10. P. 1973–1983.
- Chin B. L. F., Yusup S., Al Shoaibi A., Kannan P., Srinivasakannan C., Sulaiman S. A. Kinetic studies of co-pyrolysis of rubber seed shell with high density polyethylene // Energy Convers. Manage. 2014. Vol. 87. P. 746–753.
- Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications / E. P. Moore (Ed.). Munich: Hanser Publishers, 1996. 419 p.
- Buekens A. G., Schoeters J. G. Technical methods in plastics pyrolysis // Macromol. Symp. 1998. Vol. 135. P. 63–81.
- Abbas-Abadi M. S., Haghighi M. N., Yeganeh H., McDonald A. G. Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2014. Vol. 109. P. 272–277.
- Jin Z., Chen D., Yin L., Hu Y., Zhu H., Hong L. Molten waste plastic pyrolysis in a vertical falling film reactor and the influence of temperature on the pyrolysis products // Chin. J. Chem. Eng. 2018. Vol. 26, No. 2. P. 400–406.
- Donaj P. J., Kaminsky W., Buzeto F., Yang W. Pyrolysis of polyolefins for increasing the yield of monomers' recovery // Waste Manage. 2012. Vol. 32, No. 5. P. 840–846.
- Klaimy S., Lamonier J.-F., Casetta M., Heymans S., Duquesne S. Recycling of plastic waste using flash pyrolysis – effect of mixture composition // Polym. Degrad. Stab. 2021. Vol. 187. Art. 109540.
- Singh R. K., Ruj B., Sadhukhan A. K., Gupta P. Thermal degradation of waste plastics under non-sweeping atmosphere: Part 1: Effect of temperature, product optimization, and degradation mechanism // J. Environ. Manage. 2019. Vol. 239. P. 395–406.
- 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 термолитного масла, получаемого из отходов смесевых пластиков // Экология и пром-сть России. 2023. Т. 27, № 2. С. 15–21.
- Klimov O. V., Nadeina K. A., Potapenko O. V., Vatutina Yu. V., Saiko A. V., Koveza V. A., Mukhacheva P. P., Krestyaninova V. S., Yurtaeva A. S., Bogomolova T. S., Salomatina A. A., Gerasimov E. Yu., Prosvirin I. P., Noskov A. S. Refining of chlorine-containing plastic wastes by traditional hydrotreating and catalytic cracking processes // Fuel. 2023. Vol. 349. Art. 128651.

20. Крестьянинова В. С., Сайко А. В., Долгушев П. А., Пчельникова Т. Г., Надеина К. А., Климов О. В. Комплекс методов для изучения термолитических масел и продуктов их гидрогенизационной переработки // Журн. Сибирского федер. ун-та. Сер.: Химия. 2023. Т. 16, № 1. С. 87–95.
21. Wampler T. P. Thermometric behavior of polyolefins // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1989. Vol. 15. P. 187–195.
22. Kaminsky W., Zorriquetta I.-J. N. Catalytical and thermal pyrolysis of polyolefins // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2007. Vol. 79, No. 1–2. P. 368–374.
23. Predel M., Kaminsky W. Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidised-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes // Polym. Degrad. Stab. 2000. Vol. 70, No. 3. P. 373–385.

Поступила в редакцию 05.07.2024

Одобрена после рецензирования 21.08.2024

Принята к публикации 25.09.2024