

А. С. Олькова (асп.), В. Г. Рябов (д.т.н., проф.), А. Н. Чудинов (к.х.н., доц.),
Т. А. Роздяловская (к.х.н., доц.), Т. С. Прокопенко (студ.), А. Д. Петухов (студ.)

АНАЛИЗ ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
кафедра «Химические технологии»
614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29; e-mail: asolkova@pstu.ru

A. S. Olkova, V. G. Ryabov, A. N. Chudinov,
T. A. Rozdyalovskaya, T. S. Prokopenko, A. D. Petukhov

ANALYSIS OF THE PROSPECTS FOR USING POLYETHYLENE AS A RAW MATERIAL IN THE PROCESS OF CATALYTIC CRACKING

Perm National Research Polytechnic University
29, Komsomolsky Prospekt Str., 614990, Perm, Russia; e-mail: asolkova@pstu.ru

Исследована возможность переработки композиций вакуумный газойль-полимер в процессе каталитического крекинга в псевдооживленном слое. В качестве образцов полимерных материалов использовали полиэтилен низкого и высокого давления. Вакуумный газойль, применяемый в экспериментах, получен на установке первичной переработки нефти. Для него определены физико-химические характеристики (плотность, вязкость, содержание серы) и фракционный состав. Полимерные смеси с вакуумным газойлем характеризовались по ключевым свойствам: плотности, коксуемости по методу Конрадсона и динамической вязкости при различных температурах. Установлено, что полиэтилен высокого давления хорошо растворяется в вакуумном газойле до 7% мас., образуя гомогенную композицию. Смеси, приготовленные с добавлением ПЭНД, требуют предварительного пиролиза для снижения вязкости. Оптимальная концентрация ПЭВД и ПЭНД – 5% мас.

Ключевые слова: динамическая вязкость; каталитический крекинг; коксуемость по Конрадсону; плотность; полиэтилен высокого и низкого давления

За последние 60 лет производство пластика многократно возросло благодаря его дешевизне, многофункциональности, долговечности и легкости¹. Однако рост производства ведет к увеличению объемов отходов пластика, что создает ряд проблем и требует решения проблемы их утилизации.

The feasibility of recycling vacuum gas oil-polymer compositions via catalytic cracking in a fluidized bed was investigated. Low-density polyethylene (LDPE) and high-density polyethylene (HDPE) served as the polymer samples. The vacuum gas oil used in experiments was obtained from a primary crude oil processing unit, with its physicochemical properties (density, viscosity, sulfur content) and fractional composition determined. Polymer mixtures with vacuum gas oil were characterized for key properties: density, Conradson carbon residue, and dynamic viscosity at various temperatures. It was found that HDPE dissolves well in vacuum gas oil up to 7% mas., forming a homogeneous composition. Mixtures prepared with LDPE require preliminary pyrolysis to reduce viscosity. The optimal concentration for both HDPE and LDPE is 5% mas.

Key words: catalytic cracking; conradson coking ability; density; dynamic viscosity; high- and low-pressure polyethylene

Такие пластики, как полиэтилен низкого давления (ПЭНД), полиэтилен высокого давления (ПЭВД), полипропилен (ПП), полистирол (ПС), полиуретан (ПУ) и полиэтилентерефталат (ПЭТ) – это синтетические полимеры, получаемые из продуктов нефтепереработки². Наибольшее применение среди них нашел полиэтилен³. ПЭНД используется в текстильной промышленности,

Дата поступления 26.01.26

для упаковки пищевых продуктов, для производства автомобильных деталей, лабораторного оборудования и т. д. Благодаря своей прочности, легкости и простоте обработки, ПЭНД находит применение как на крупных промышленных предприятиях, так и в быту ^{4,5}.

Переработка полимерных отходов становится актуальной задачей, поскольку ежегодно в мире производится более 400 млн т пластических материалов, из которых примерно 60% превращается в отходы. Среди этих отходов около 2/3 приходится на полиэтилен (ПЭ) ³. Переработка ПЭ экономически невыгодна, поскольку она дороже его производства ⁶. Поэтому большое количество таких пластических материалов выбрасывается после использования, что приводит к увеличению общего количества отходов в окружающей среде ⁷.

ПЭ не поддается биологическому разложению из-за своей гидрофобности, что ограничивает диффузию воды и других ферментов, кислот и био-ПАВ, вырабатываемых микроорганизмами. Использование таких добавок, как антиоксиданты, стабилизаторы, в процессе производства делают ПЭ более стойким к биоразложению ⁸. Частичную биodeградацию полиэтиленовой пленки во влажной почве в течение 32 лет наблюдали авторы ⁹. В статье ¹⁰ показано, что полиэтилен сохраняется в окружающей среде в течение более длительного периода, поскольку он не подвержен микробному воздействию из-за отсутствия функциональных групп.

Таким образом, деструкция ПЭ может занимать от 100 лет и больше, что приводит к сильному загрязнению окружающей среды, поэтому поиск эффективных и устойчивых способов утилизации полимерных отходов является актуальной задачей ¹¹.

Среди известных методов утилизации полимерных отходов наиболее популярны захоронение и сжигание. Однако стоит отметить, что захоронение пластика на свалках и сжигание приводят к выбросам большого количества CO₂, и, вследствие к усилению глобального потепления ¹².

Существуют альтернативные способы переработки пластиков, где полимеры рассматриваются не как источник загрязнения, а как сырье для вторичного производства полимерных материалов ^{13,14}.

Одним из таких методов является каталитический крекинг. Данный метод представляет собой высокотемпературный процесс разложения сложных углеводородов на более простые соединения с использованием различных катализаторов ¹⁵. Целью этого метода является не только получение высококачественных нефтепродуктов, таких, как бензины и газовое топливо, но и утилизация полимерных отходов ¹⁶.

Использование технологий каталитического крекинга предоставляет уникальную возможность значительно сократить объемы пластиковых отходов, преобразуя их в высококачественное топливо и химические вещества, которые могут быть повторно использованы в производстве. Стоит отметить, что процесс каталитического крекинга играет ключевую роль не только в повышении экономической эффективности, но и в продвижении к экологической устойчивости ¹⁷. Этот метод переработки пластиковых отходов дает возможность значительно уменьшить их негативное воздействие на окружающую среду ¹⁸.

Целью данной работы является оценка возможности использования полиэтилена в качестве традиционного сырья каталитического крекинга.

Материалы и методы

Для достижения поставленной цели были приготовлены смеси из полиэтилена высокого или низкого давления и негидроочищенного вакуумного газойля (ВГ) при разных температурах и концентрациях, а также проведено определение физико-химических свойств полученных композиций.

Объектами исследования являлись:

- ВГ установки первичной перегонки нефти;
- ПЭВД марка 15803-20 высший сорт (ГОСТ 16337-77 изм. 1-3);
- ПЭНД Снолен EP 0.26/51 N.

Полимер добавляли к ВГ в количестве 3, 5 и 7 % мас. при температурах 150, 200 и 250 °C и выдерживали при данной температуре и перемешивании в течение 3 ч. Для всех образцов были определены физико-химические свойства: плотность, коксуемость по Конрадсону и динамическая вязкость.

Определение плотности осуществлялось по ГОСТ 3900-85 пикнометрическим методом.

Измерение коксуемости проводили на микроанализаторе коксового остатка. В работе использовался прибор Normalab NMC 445, стеклянные пробирки, эксикатор и аналитические весы с точностью 0.0001 г. В пробирку помещали 0.5 г образца и загружали в коксовую печь, нагревая до 500±2 °C в течение 30 мин. После завершения нагрева тигель охлаждали в эксикаторе и снова взвешивали.

Для оценки динамической вязкости образца применялся модульный компактный реометр Anton Paar MCR 102 с использованием геометрии плита-плита с диаметром 25 мм при скорости вращения 10 об/мин. Для обеспечения точности измерений важно правильно подготовить образец: он должен быть выдержан при температуре измерения (например, 25 °C) не менее 15 мин.

Результаты и их обсуждение

Для сравнения полученных смесей с исходным сырьем каталитического крекинга – вакуумным газойлем, необходимо было исследовать его состав и свойства. В табл. 1 приведены результаты определения параметров негидроочищенного вакуумного газойля, а в табл. 2 – его фракционный состав.

Таблица 1
Физико-химические характеристики вакуумного газойля

Образец	ВГ без ПЭВД
Плотность, кг/м ³	919/13
Коксуемость по Конрадсону, % мас.	0/32
Содержание серы, % мас.	2/32

Таблица 2
Фракционный состав вакуумного газойля

Фракционный состав вакуумного газойля, % мас.										
н.к.	10	20	30	40	50	60	70	80	90	к.к.
271.2	352.2	383.0	407.8	430.4	450.4	470.0	487.4	507.2	532.8	593.2

Из табл. 2 видно, что параметры ВГ соответствуют требованиям к сырью для каталитического крекинга: температура начала кипения 10%-го отгона составляет около 350 °С, а максимальная конечная точка кипения газойля не превышает 600 °С.

В табл. 3–5 приведены характеристики получаемых смесей, состоящих из ВГ и разных концентраций добавленных ПЭВД и ПЭНД.

Как видно из табл. 3, добавление полимера к газойлю приводит к незначительному снижению

плотности, при этом коксуемость образцов с добавлением ПЭНД в сравнении с ПЭВД выше на 30–46 %.

Из данных табл. 4 можно сделать вывод, что плотность при увеличении температуры перемешивания композиций изменяется хаотично. У смесей с добавкой 5% мас. ПЭВД растет плотность, при этом коксуемость остается в приблизительно одинаковых пределах. У образцов с добавлением ПЭНД плотность незначительно снижается, при этом изменяется коксуемость.

При введении в состав образцов 7% мас. ПЭНД не предоставлялось возможным корректно измерить плотность композиции из-за ее неоднородной структуры и склонности к расслаиванию. При анализе композиций с содержанием 7% мас. ПЭВД выявлено, что увеличение температуры растворения полимера в газойле приводит к снижению плотности композиций. При этом коксуемость образцов с содержанием двух полимеров (ПЭВД и ПЭНД) становится выше, чем у образца из вакуумного газойля без добавок полимера.

На рис. 1 представлен график изменения вязкости для исходного вакуумного газойля, а на рис. 2–4 – зависимости динамической вязкости композиций с полимерами от температуры. Из рис. 1 видно, что процесс застывания исходного вакуумного газойля начинается при температуре ниже 39 °С, что удовлетворяет требованиям к качеству сырья для процесса каталитического крекинга.

Таблица 3
Физико-химические характеристики полимерных смесей с концентрацией полимеров 3% мас.

Показатели	Значение показателей для образцов		
	ВГ+ПЭВД 150 °С/ ВГ+ПЭНД 150 °С	ВГ+ПЭВД 200 °С/ ВГ+ПЭНД 200 °С	ВГ+ПЭВД 250 °С/ ВГ+ПЭНД 250 °С
Плотность, кг/м ³	920.45/919.23	918.49/918.86	918.15/917.84
Коксуемость по Конрадсону, % мас.	0.58/0.74	0.50/0.73	0.52/0.71

Таблица 4
Физико-химические характеристики полимерных смесей с добавлением 5% мас. полимера

Показатели	Значение показателей для		
	ВГ+ПЭВД 150 °С/ ВГ+ПЭНД 150 °С	ВГ+ПЭВД 200 °С/ ВГ+ПЭНД 200 °С	ВГ+ПЭВД 250 °С/ ВГ+ПЭНД 250 °С
Плотность, кг/м ³	923.17/926.40	924.47/926.28	925.51/925.62
Коксуемость по Конрадсону, % мас.	0.49/0.54	0.46/0.49	0.50/0.67

Таблица 5
Физико-химические характеристики полимерных смесей с добавлением 7% мас. полимера

Показатели	Значения показателей для образцов		
	ВГ+ПЭВД 150 °С/ ВГ+ПЭНД 150 °С	ВГ+ПЭВД 200 °С/ ВГ+ПЭНД 200 °С	ВГ+ПЭВД 250 °С/ ВГ+ПЭНД 250 °С
Плотность, кг/м ³	921.06	920.68	918.72
Коксуемость по Конрадсону, % мас.	0.47/0.42	0.46/0.42	0.50/0.36

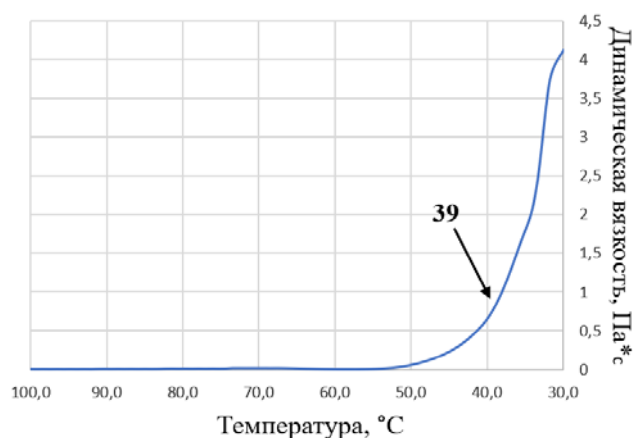


Рис. 1. Динамическая вязкость негидроочищенного вакуумного газойля

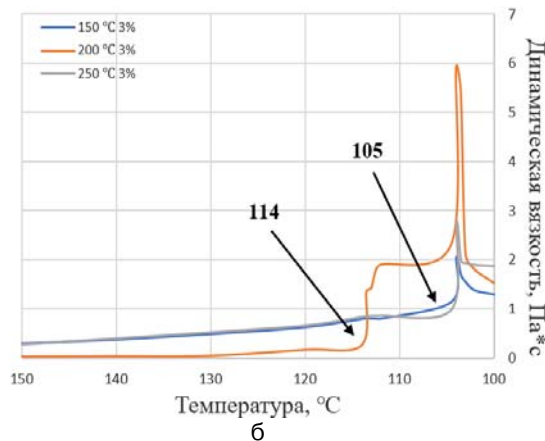
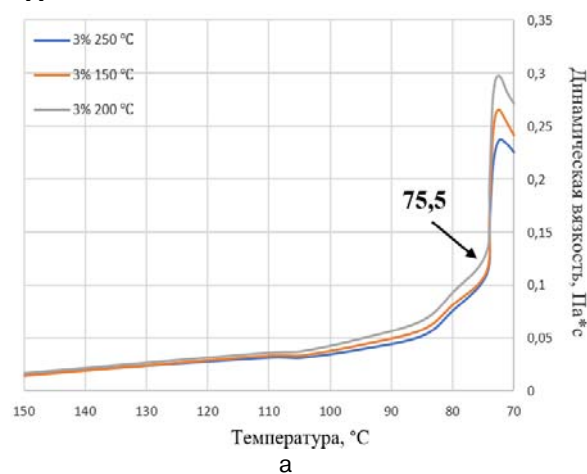
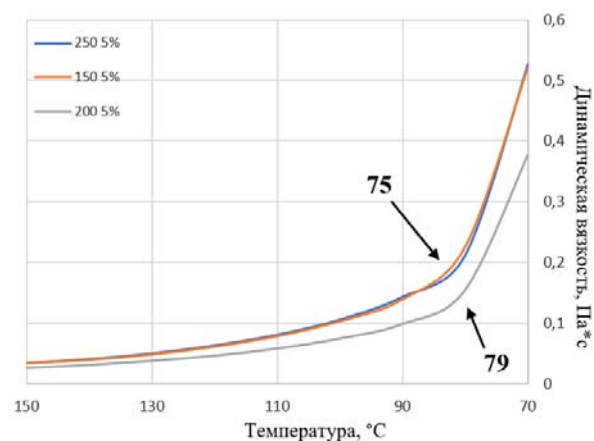


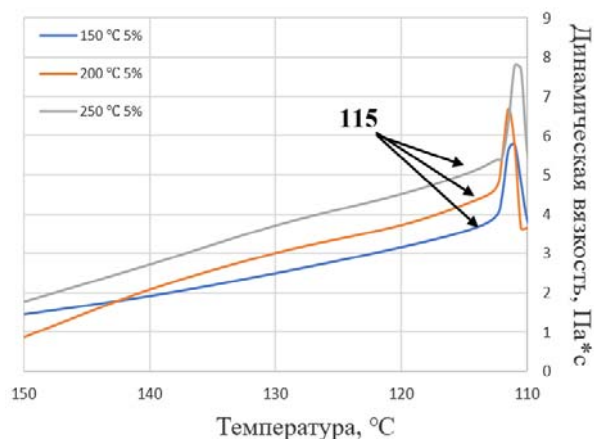
Рис. 2. Динамическая вязкость смесей: а – ВГ-ПЭВД; б – ВГ-ПЭНД 3% мас.

Как видно из рис. 2, вязкость у смеси с добавлением ПЭНД значительно выше, чем у смеси с ПЭВД. Также отличается и температура, при которой теряется подвижность смесей – для композиции с ПЭВД она составляет 75.5 °C, для композиций с ПЭНД находится в пределах 105–125 °C.

При анализе рис. 3 можно заметить, что закономерность изменения вязкости и разницы в температурах кристаллизаций композиций с добавлением полимеров аналогична показателям образцов с добавкой 3% мас.



а



б

Рис. 3. Динамическая вязкость смесей: а – ВГ-ПЭВД; б – ВГ-ПЭНД 5% мас.

На рис. 4 представлена графическая зависимость изменения вязкости смеси, содержащей 7 масс. % полиэтилена высокого давления. Измерение вязкости для композиции ВГ-ПЭНД с аналогичным содержанием добавки (7% мас.) оказалось невозможным из-за неоднородной структуры образца, демонстрировавшего расслоение.

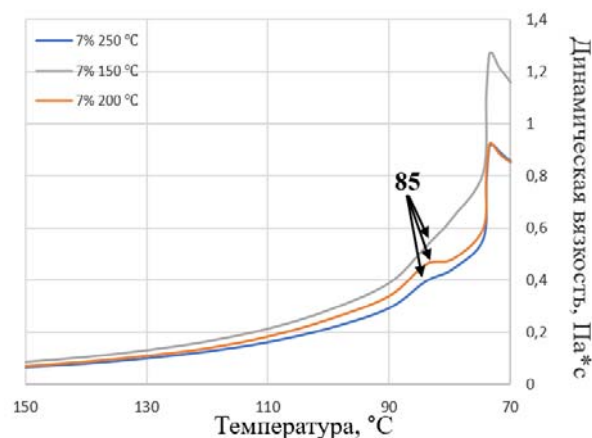


Рис. 4. Динамическая вязкость смеси ВГ-ПЭВД 7% мас.

Таким образом, наблюдается хорошая совместимость ПЭВД (3 и 5 % мас.) с вакуумным газойлем, что открывает возможность создания гомогенных композиций для дальнейшей переработки в процессе каталитического крекинга в псевдоожоженном слое.

Образцы вакуумного газойля с добавлением ПЭНД необходимо подвергать дополнительной

термической обработке, что снизит вязкость полученных композиций и позволит использовать их в качестве сырья процесса крекинга.

Оптимальная концентрация для вовлечения ПЭВД и ПЭНД в совместную переработку с вакуумным газойлем методом каталитического крекинга составляет 5% мас.

Литература

1. Geyer R., Jambeck J. R., Law K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made // *Science advances*. – 2017. – V.3, №7. – P.e1700782.
2. Hahladakis J.N., Velis C.A., Weber R., Iacovidou E., Purnell P. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling // *Journal of Hazardous Materials*. – 2018. – V.344. – Pp. 179-199.
3. Devi S.R., Rajesh Kannan V., Nivas D., Kannan K., Chandru S., Robert Antony A. Biodegradation of HDPE by *Aspergillus* spp. from marine ecosystem of Gulf of Mannar, India // *Marine Pollution Bulletin*. – 2015. – V.96, №1-2. – Pp.32-40.
4. Rivard C., Moens L., Roberts K., Brigham J., Kelley S. Starch esters as biodegradable plastics: Effects of ester group chain length and degree of substitution on anaerobic biodegradation // *Enzyme and Microbial Technology*. – 1995. – V.17, №9. – Pp.848-852.
5. Witt U., Einig T., Yamamoto M., Kleeberg I., Deckwer W.D., Muller R.J. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: Evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates // *Chemosphere*. – 2001. – V.44. – Pp.289-299.
6. Tolinski M. *Plastics and sustainability: Towards a peaceful coexistence between bio-based and fossil fuel-based plastics*. – Beverly: Scrivener Publishing LLC., 2012. – 298 p.
7. Alvarez-Barragan J., Domanguez-Malfavan L., Vargas-Suarez M., Gonzalez-Hernandez R., Aguilar-Ororio, G., Loza-Tavera H. Biodegradative activities of selected environmental fungi on a polyester polyurethane varnish and polyether polyurethane foams // *Applied and Environmental Microbiology*. – 2016. – V.82, №17. – Pp.5225-5235.
8. Krueger M.C., Seiwert B., Prager A., Zhang S., Abel B., Harms H. Degradation of polystyrene and selected analogues by biological Fenton chemistry approaches: Opportunities and limitations // *Chemosphere*. – 2017. – V.173. – Pp.520-528.
9. Otake Y., Kobayashi T., Ashabe H., Murakami N., Ono K. Biodegradation of low-density polyethylene, polystyrene, polyvinylchloride and urea-formaldehyde resin buried under soil for over 32 years // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1995. – V.56. – Pp.1789-1796.
10. Tribedi P., Sil A.K. Low-density polyethylene degradation by *Pseudomonas* sp. AKS2 biofilm // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2013. – V.20. – Pp.4146-4153.

References

1. Geyer R., Jambeck J. R., Law K. L. [Production, use, and fate of all plastics ever made]. *Science advances*, 2017, vol.3, no.7, p.e1700782.
2. Hahladakis J.N., Velis C.A., Weber R., Iacovidou E., Purnell P. [An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, vol.344, pp.179-199.
3. Devi S.R., Rajesh Kannan V., Nivas D., Kannan K., Chandru S., Robert Antony A. [Biodegradation of HDPE by *Aspergillus* spp. from marine ecosystem of Gulf of Mannar, India]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, vol.96, no.1-2, pp.32-40.
4. Rivard C., Moens L., Roberts K., Brigham J., Kelley S. [Starch esters as biodegradable plastics: Effects of ester group chain length and degree of substitution on anaerobic biodegradation]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1995, vol.17, no.9, pp.848-852.
5. Witt U., Einig T., Yamamoto M., Kleeberg I., Deckwer W.D., Muller R.J. [Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: Evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates]. *Chemosphere*, 2001, vol.44, pp.289-299.
6. Tolinski M. [Plastics and sustainability: Towards a peaceful coexistence between bio-based and fossil fuel-based plastics]. Beverly, Scrivener Publishing LLC., 2012, 298 p.
7. Alvarez-Barragan J., Domanguez-Malfavan L., Vargas-Suarez M., Gonzalez-Hernandez R., Aguilar-Ororio, G., Loza-Tavera H. [Biodegradative activities of selected environmental fungi on a polyester polyurethane varnish and polyether polyurethane foams]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2016, vol.82, no.17, pp.5225-5235.
8. Krueger M.C., Seiwert B., Prager A., Zhang S., Abel B., Harms H. [Degradation of polystyrene and selected analogues by biological Fenton chemistry approaches: Opportunities and limitations]. *Chemosphere*, 2017, vol.173, pp.520-528.
9. Otake Y., Kobayashi T., Ashabe H., Murakami N., Ono K. [Biodegradation of low-density polyethylene, polystyrene, polyvinylchloride and urea-formaldehyde resin buried under soil for over 32 years]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, vol.56, pp.1789-1796.
10. Tribedi P., Sil A.K. [Low-density polyethylene degradation by *Pseudomonas* sp. AKS2 biofilm]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, vol.20, pp.4146-4153.

11. Гейер Р., Дзамбек Дж.Р., Ло К.Л. Производство, использование и судьба всего когда-либо созданного пластика // *Science Advances*.– 2017.– Т.3, №7.– P.e1700782.
12. Eriksson O., Finnveden G. Plastic waste as a fuel-CO₂-neutral or not? // *Energy & Environmental Science*.– 2009.– V.2, №9.– P.907.
13. Борисова О.Н., Доронкина И.Г., Шубов Л.Я. Перспективные технологии переработки полимерных отходов в контексте устойчивого развития // *Экология и промышленность России*.– 2018.– Т.22, №10.– С.56-61.
14. Герасимов Г.Н., Павлов А.С., Тарасов А.Л. Термохимические методы переработки пластиковых отходов: сравнительный анализ // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*.– 2022.– №3.– С.112-125.
15. Ахметов А.Ф., Гайсин Р.Б., Гильманов А. А. Каталитический крекинг смесей полиэтилена с нефтяными фракциями // *Нефтепереработка и нефтехимия*.– 2020.– №5.– С.34-39.
16. Иванов А.В., Сидоров А.И., Кузнецов П.Н. Влияние добавок полиэтилена на свойства нефтяных фракций при каталитическом крекинге // *Химическая технология*.– 2021.– Т.22, №8.– С.345-352.
17. Тимофеев В.Н., Козловский А.М., Соколов А.Д. Экономическая эффективность переработки полимерных отходов методами каталитического крекинга // *Экономика и предпринимательство*.– 2023.– №2.– С.456-462.
18. Зайцева Е.А., Коротков А.Б. Экологические риски и перспективы перехода к циркулярной экономике в сфере переработки пластика // *Экология и промышленность России*.– 2021.– Т.25, №7.– С.44-49.
11. Geier R., Dzhambek Dzh.R., Lo K.L. Proizvodstvo, ispol'zovanie i sud'ba vsego kogda-libo sozdannogo plastika [The production, use, and fate of all plastic ever created]. *Science Advances*, 2017, vol.3, no.7, pp.e1700782.
12. Eriksson O., Finnveden G. [Plastic waste as a fuel-CO₂-neutral or not?]. *Energy & Environmental Science*, 2009, vol.2, no.9, p.907.
13. Borisova O.N., Doronkina I.G., Shubov L.Ya. *Perspektivnye tekhnologii pererabotki polimernykh otkhodov v kontekste ustoichivogo razvitiya* [Promising technologies for processing polymer waste in the context of sustainable development]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and industry of Russia], 2018, vol.22, no.10, pp.56-61.
14. Gerasimov G.N., Pavlov A.S., Tarasov A.L. *Termokhimicheskie metody pererabotki plastikovykh otkhodov: sravnitel'nyi analiz* [Thermochemical methods of plastic waste recycling: comparative analysis]. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Estestvennye nauki* [Bulletin of the Bauman Moscow State Technical University. The Natural Sciences series], 2022, no.3, pp.112-125.
15. Akhmetov A.F., Gaisin R.B., Gil'manov A.A. *Kataliticheskii kreking smesei polietilena s neftyanymi fraktsiyami* [Catalytic cracking of polyethylene mixtures with petroleum fractions]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry]. 2020, no.5, pp.34-39.
16. Ivanov A.V., Sidorov A.I., Kuznetsov P.N. *Vliyaniye dobavok polietilena na svoystva neftyanykh fraktsiy pri kataliticheskom krekinge* [The effect of polyethylene additives on the properties of petroleum fractions during catalytic cracking]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology]. 2021, vol.22, no.8, pp.345-352.
17. Timofeev V.N., Kozlovskiy A.M., Sokolov A.D. *Ekonomicheskaya effektivnost' pererabotki polimernykh otkhodov metodami kataliticheskogo krekinga* [Economic efficiency of polymer waste processing by catalytic cracking methods]. *Ekonomika i predprinimatel'stvo* [Economics and entrepreneurship]. 2023, no. 2, pp.456-462.
18. Zaitseva E.A., Korotkov A.B. *Ekologicheskie riski i perspektivy perekhoda k tsirkuliarnoy ekonomike v sfere pererabotki plastika* [Environmental risks and prospects for the transition to a circular economy in the field of plastic recycling]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and industry of Russia]. 2021, vol.25, no. 7, pp.44-49.