

УДК 691.161+691.175.746

DOI: 10.15372/ChUR20180402

## Пиролиз полистирола в нефтяных остатках: основные закономерности и влияние на характеристики битумных материалов

Е. И. АНДРЕЙКОВ, Ю. А. ДИКОВИНКИНА, О. В. КРАСНИКОВА, М. Г. ПЕРВОВА

*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения РАН,  
Екатеринбург (Россия)**E-mail: cc@ios.uran.ru*

(Поступила 15.04.18; после доработки 10.07.18)

### Аннотация

Изучен пиролиз полистирола в среде нефтяного остатка (битума) в температурном интервале 360–380 °С при атмосферном давлении. Состав жидких продуктов пиролиза определяли методом газовой хроматографии/масс-спектрологии. При исследовании остатка совместного пиролиза модифицированного битума использовали ПМР- и ИК-Фурье-спектрологию, определяли температуру размягчения, пенетрацию и содержание асфальтенов. Установлено, что основные продукты пиролиза полистирола в битуме – насыщенные соединения, этилбензол, кумол, толуол и 1,3-дифенилпропан, которые образуются в результате переноса водорода от компонентов битума к продуктам термической деградации полистирола. Максимум скорости деструкции полистирола в битуме смещается в область повышенных температур. Модифицирование битума происходит преимущественно за счет реакций конденсации его компонентов, инициируемых переносом водорода. Влияние остаточного полистирола на свойства битума значительно слабее.

**Ключевые слова:** битум, полистирол, пиролиз, перенос водорода, модифицирование

### ВВЕДЕНИЕ

Пиролиз – эффективный метод переработки полимерных отходов с получением топливного или химического сырья [1, 2]. Проведение процесса в среде растворителей позволяет улучшить условия массо- и теплопередачи в реакционной среде, неблагоприятные из-за высокой вязкости расплавов полимеров, и тем самым снизить температуру процесса [3, 4]. Растворитель также может влиять на процесс термической деградации полимера, вступая в химические реакции с исходным полимером или продуктами его деструкции [5–8]. При использовании в качестве растворителей нефтяных остатков пиролиз можно проводить

при атмосферном давлении, получая два основных вида продукции: остаток в реакторе – модифицированный пек или битум, а также низкомолекулярные органические соединения, выделяющиеся из реактора в виде дистиллятных продуктов [9, 10].

Механизм и технологические аспекты пиролиза полистирола обсуждаются в ряде работ [11–17]. Этому процессу в высококипящих растворителях, каменноугольной смоле, каменноугольном и нефтяном пеках посвящены работы [18–25]. Авторы [25] показали, что пиролиз полистирола в каменноугольном пеке и пеке, полученном из тяжелой смолы пиролиза этиленовых производств, сопровождается переносом водорода от растворителя к промежуточ-

ным радикальным продуктам термодеструкции полимера и продуктам пиролиза с двойной связью, в результате изменяются состав дистиллятных продуктов и характеристики пеков.

Пиролиз полистирола в нефтяных остатках до сих пор не изучен и представляет интерес в плане не только утилизации отработанного полимера и получения ароматического сырья, но и производства модифицированных битумов. Добавки сополимеров полистирола [26] и вспененного полистирола [27] применялись для модифицирования битумных материалов, используемых в дорожном строительстве и в качестве изоляционных покрытий.

Цель работы – исследование закономерностей пиролиза полистирола в среде нефтяных остатков, его влияния на характеристики битума и возможности дальнейшего использования битумных материалов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы полистирол марки ПСМ-115 и промышленный образец битума марки БНД 90/130. Характеристики битума: температура размягчения ( $T_p$ ) по “кольцу и шару” 47 °С; содержание асфальтенов 27.6 %, растворимых в гексане веществ 72.4 %. Элементный состав, %: С 85.7, Н 10.8, S 2.8, N 0.7.

Пиролиз смесей полистирола с битумом проводили в изотермических условиях при температурах 360–380 °С в металлическом реакторе при атмосферном давлении, аналогично описанному в работе [25]. Содержание полистирола в смесях варьировалось от 5 до 31 %. Смесей битума (Б) с полистиролом (ПС) и условия термообработки обозначены как БПСХ-У-Z, где Х – процентное содержание полистирола в смеси “битум-полистирол”; У – температура, °С; Z – продолжительность термообработки, ч.

Для изучения взаимодействия стирола с нефтяным остатком в металлический реактор, содержащий 60 г битума, поршневым дозатором подавали 10 мл стирола в течение 30 мин при 360 °С.

Жидкие продукты пиролиза идентифицировали с помощью газового хромато-масс-спектрометра Trace GC Ultra DSQ II (США) (ГХ-МС).

Количественный анализ по методу внутренней нормализации выполняли с использованием газового хроматографа Shimadzu GC 2010 (Япония) с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД), кварцевой капиллярной колонкой ZB-5 (полидиметилсилоксан, 5 мас. % фенильных групп), длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщиной пленки 0.25 мкм. Начальная температура колонки 40 °С (выдержка 3 мин), программирование со скоростью 10 °С/мин до 280 °С (выдержка 30 мин), температура испарителя 250 °С, детектора – 300 °С. Газ-носитель – азот, деление потока 1 : 30, расход через колонку 1.0 мл/мин.

ИК-спектры твердых остатков пиролиза получены на спектрометре с преобразователем Фурье Perkin-Elmer Spectrum One В методом ИК-Фурье-спектроскопии диффузного отражения. ПМР-спектры растворимых в толуоле фракций остатков пиролиза после отгонки растворителя получены на спектрометре Bruker DRX-400 с TMS в качестве внутреннего стандарта в растворе  $CDCl_3$  при комнатной температуре. ТГ/ДСК-анализ полистирола и смесей “битум – полистирол” проводили с помощью прибора SETARAM SETSYS Evolution. Образцы нагревали от 20 до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин, расход аргона 110 мл/мин.

Наряду с физико-химическими методами, при исследовании остатков пиролиза полистирола в битуме определяли температуру размягчения, пенетрацию, а также содержание асфальтенов. С этой целью в колбу помещали 5 г битума и добавляли 200 мл гексана, перемешивали в течение 4 ч и оставляли на ночь в темном месте. Затем фильтровали через двойной бумажный фильтр “белая лента”, предварительно промытый гексаном, и выдерживали до постоянной массы при температуре 95–100 °С. Содержание асфальтенов рассчитывали как отношение массы остатка на фильтре к массе навески битума. Температуру размягчения и пенетрацию битума и остатков пиролиза определяли по ГОСТ 22245–90.

Микрофотографии тонких слоев остатков пиролиза получены с использованием оптического микроскопа Olympus BX-51 в режиме проходящего света (УЦКП “Современные нанотехнологии”, Институт естественных наук, Екатеринбург).

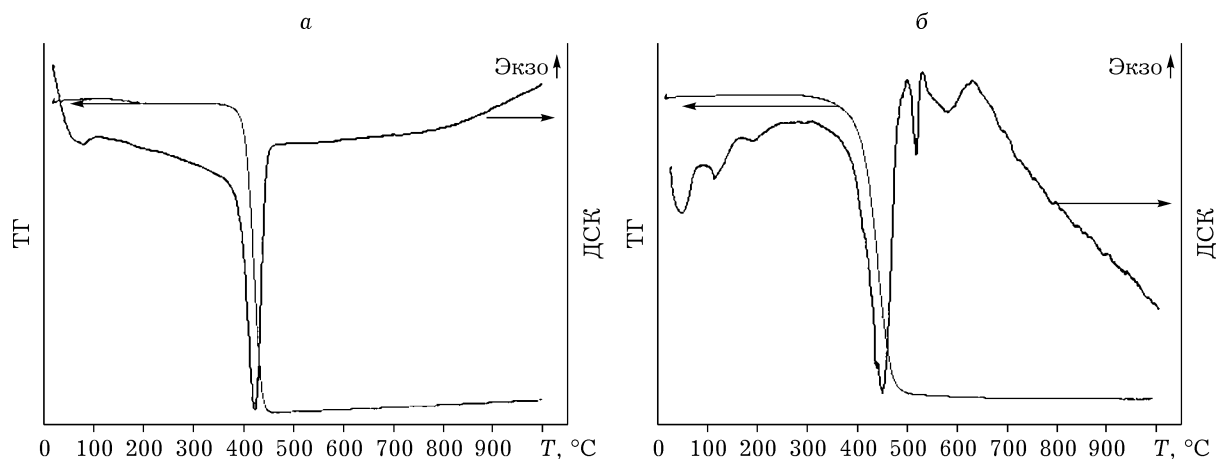


Рис. 1. Кривые ТГ/ДСК полистирола (а) и БПС23 (б).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые ТГ и ДСК для полистирола и смеси «битум – полистирол». В среде битума деструкция полистирола происходит при более высоких температурах и максимум эндотермического пика, совпадающий с максимальной скоростью убыли массы полимера, смещается с 424 до 450 °С.

Результаты пиролиза полистирола в битуме приведены в табл. 1. При 360 °С жидкие продукты термодеструкции полистирола выделяются с небольшой скоростью, при 380 °С в течение 1 ч в реакторе также остается значительное количество неразложившегося до низкомолекулярных продуктов полимера. Высокая сте-

пень превращения полистирола в жидкие продукты достигается при 380 °С в течение 2 ч.

Данные по качественному и количественному составу жидких дистиллятных продуктов, образующихся при пиролизе полистирола и его смесей с битумом, приведены в табл. 2. Согласно данным [11, 28], преимущественно образуются стирол (69–73 %), димер (15–16 %) и тример стирола. При пиролизе полистирола в битуме состав дистиллятных продуктов резко изменяется: значительно снижается содержание стирола, отсутствуют димер и тример стирола, преобладают алкилзамещенные бензолные углеводороды (этилбензол, кумол и толуол) и 1,3-дифенилпропан. Аналогичные изменения в составе продуктов деструкции

ТАБЛИЦА 1

Материальный баланс пиролиза полистирола в битуме

Образец	Загрузка в реактор, г		Продукты					
	Битум	ПС	Остаток в реакторе,		Дистилляты,		Газы,	
			г	%	г	%	г	%
Б-380-1	58.0	–	56.0	96.5	0.85	1.5	1.1	2.0
Б-380-2	61.5	–	57.7	93.8	2.2	3.6	1.6	2.6
БПС23-360-2	63.9	19.2	76.5	92.1	5.6	6.7	1.0	1.2
БПС23-380-1	63.2	18.6	67.3	82.2	11.7	14.3	2.8	3.4
БПС5-380-2	64.6	3.3	61.9	91.1	4.3	6.4	1.7	2.5
БПС9-380-2	64.9	6.5	61.4	86.0	8.3	11.6	1.7	2.4
БПС13-380-2	65.3	9.8	63.1	84.0	10.3	13.7	1.7	2.3
БПС25-380-2	60.6	19.9	60.1	74.7	19.0	23.6	1.4	1.7
БПС31-380-2	60.2	27	56.4	64.7	28.0	32.1	2.8	3.2

ТАБЛИЦА 2

Селективность по продуктам пиролиза полистирола и полистирола в битуме, мас. %

Образец	Толуол	Этил-бензол	Стирол	Кумол	$\alpha$ -Метил-стирол	1,3-Дифенил-пропан	Димер стирола	1-Метил-1,2-дифенилэтан	Тример стирола
ПС-380-1	2.4	1.2	73.4	–	4.2	0.3	15.4	1.6	1.5
БПС23-360-2	12.2	50.7	8.3	22.4	3.1	3.3	–	–	–
БПС23-380-1	13.3	44.7	14.9	15.5	5.2	6.0	–	0.4	–

Примечание. Прочерк – отсутствует.

полистирола наблюдаются при его пиролизе в среде каменноугольного и нефтяного пеков вследствие переноса водорода от растворителя, как к промежуточным радикальным продуктам деструкции полимера, так и к продуктам с двойной связью [25]. Продукты, полученные при пропускании стирола через битум при 360 °С, имеют следующий состав, мас. %: толуол 2.2, этилбензол 36.6, стирол 59.8, 1-метил-1,2-дифенилэтан 1.3. Полученные результаты подтверждают возможность переноса водорода от нефтяного остатка к стиrolу с образованием этилбензола и, в небольших количествах, толуола и 1-метил-1,2-дифенилэтана (через промежуточный бензильный радикал). Перенос водорода от растворителя к промежуточным макромолекулярным радикалам, образующимся при деструкции основной цепи полистирола, способствует снижению скорости инициируемых ими реакций распада полимера [3, 25] и смещению максимума скорости деструкции в область повышенных температур (см. рис. 1).

В табл. 3 приведены характеристики исходного битума, а также остатков пиролиза битума и смесей “битум – полистирол”, термообработанных при 380 °С. Термообработка битума, аналогично процессу висбрекинга нефтяных остатков [29], приводит к снижению температуры размягчения, повышению пенетрации и незначительно влияет на содержание асфальтенов. В случае пиролиза полистирола в битуме возрастают температура размягчения и содержание асфальтенов в остатке пиролиза, а пенетрация сильно уменьшается.

Изменение этих характеристик напрямую связано с количеством добавленного полимера и обусловлено реакциями конденсации компонентов нефтяного остатка, которые инициируются переносом водорода от растворителя к продуктам термодеструкции полимера. Влияние продуктов неполной деструкции полистирола на эти показатели значительно слабее. Так, в случае образцов БПС23-380-1 в дистиллятные продукты перешло не более 55 % полистирола, а для БПС23-380-2 этот по-

ТАБЛИЦА 3

Характеристика остатков пиролиза

Образец	Температура размягчения, °С	Пенетрация, 0 °С/25 °С	Содержание асфальтенов, %
Исходный битум	47	37/73	27.6
Б-380-1	22	93/114	28.8
Б-380-2	23	128/142	28.5
БПС23-380-1	43	34/66	33.8
БПС9-380-2	42	45/92	33.8
БПС13-380-2	46	34/66	32.6
БПС23-380-2	62	27/55	39.1
БПС31-380-2	91	7/16	41.3

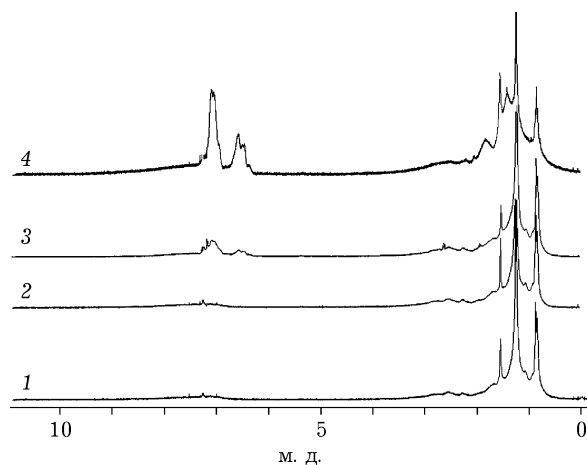


Рис. 2. ПМР-спектры битума (1), остатков пиролиза БПС31-380-2 (2), БПС31-380-1(3) и асфальтенов остатка пиролиза БПС31-380-1 (4).

казатель составляет не менее 85 % (рассчитано по содержанию продуктов пиролиза полистирола в дистиллятных продуктах).

На рис. 2 и 3 приведены ПМР-спектры толуоластворимой части и ИК-Фурье-спектры остатков термообработки битума и смесей “битум – полистирол”. Для полистирола и его оли-

гомеров с числом звеньев больше шести на спектрах ПМР наблюдаются по два пика поглощения ароматического (в области 6.30–7.20 м. д.) и алифатического водорода (1.2–2.0 м. д.) [17, 30]. Поглощение в этих областях наблюдается для остатка пиролиза смеси БПС23-380-1 и выделенных из него асфальтенов, с увеличением продолжительности пиролиза до 2 ч оно исчезает (см. рис. 2).

По сравнению со спектром битума на ИК-Фурье-спектрах остатков пиролиза полистирола в битуме (см. рис. 3) наблюдаются относящиеся к полистиролу дополнительные полосы поглощения ароматических связей С–Н при 3025 и 3058  $\text{см}^{-1}$  и монозамещенного бензольного кольца при 1493 и 698  $\text{см}^{-1}$ . При наличии поглощения в областях 6.30–7.20 и 1.2–2.0 м. д. в спектрах ПМР остатка пиролиза образца БПС23-380-1 эти полосы могут соответствовать олигомерам с числом звеньев больше шести. Без поглощения в указанных областях для остатка пиролиза образца БПС23-380-2 они относятся к олигомерам с меньшим числом звеньев или к соединениям, образовавшимся в результате присоединения низкомо-

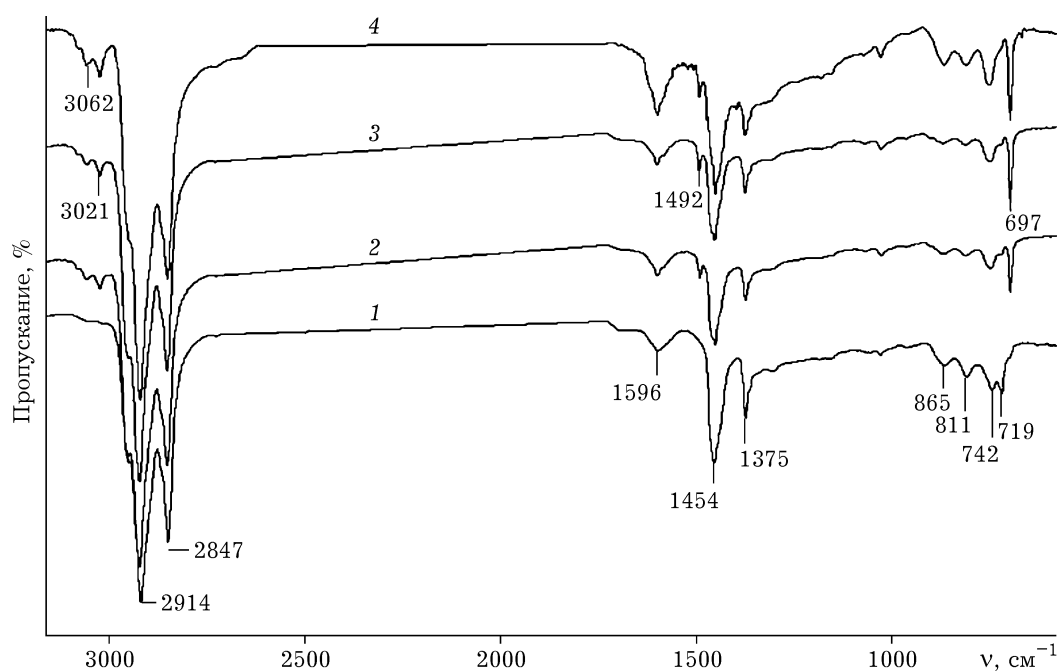


Рис. 3. ИК-Фурье-спектры битума (1), остатков пиролиза БПС31-380-2 (2), БПС31-380-1(3) и асфальтенов остатка пиролиза БПС31-380-1 (4).

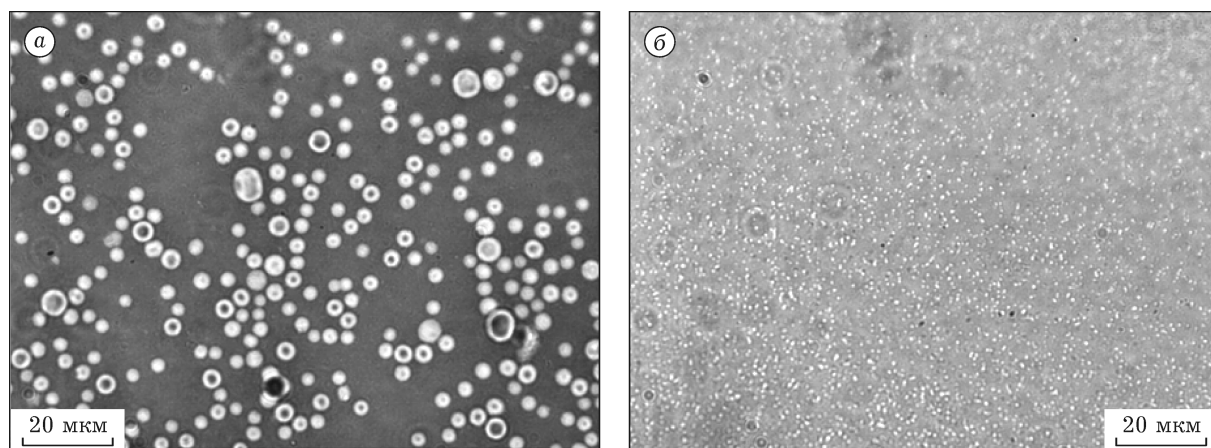


Рис. 4. Оптические микрофотографии БПС23-380-1 (а) и БПС23-380-2 (б).

лекулярных продуктов деструкции полистирола к компонентам битума.

На оптических микрофотографиях остатков пиролиза (рис. 4) неразложившийся полистирол присутствует в виде отдельной фазы, более крупные частицы имеют темную внутреннюю область за счет полости внутри частицы и более светлую оболочку толщиной примерно 1 мкм. В более мелких частицах полости не наблюдаются. Сферическая форма частиц обусловлена разной скоростью термодеструкции полистирола внутри и на границе “битум – полистирол”. Битум замедляет разложение полистирола, в то время как внутри частицы продукты разложения полистирола выделяются в виде паров с более высокой скоростью. Размеры частиц зависят от содержания полистирола в смеси с битумом и длительности термообработки смеси. Так, при времени термообработки 1 ч они составляют 2.0–5.5 мкм (см. рис. 4, а), а при более длительной обработке (см. рис. 4, б) уменьшаются до 0.5–1.0 мкм. По-видимому, согласно данным ПМР- и ИК-Фурье-спектроскопии, они представляют собой агрегаты олигомеров полистирола или соединений, образовавшихся в результате присоединения низкомолекулярных продуктов деструкции полистирола к компонентам битума.

С целью определения возможности расслоения горячий остаток образца БПС23-380-1 помещали в стеклянный цилиндр высотой 25 см и выдерживали при 180 °С в течение 24 ч. Затем остаток пиролиза замораживали, отбирали верхний и нижний слои высотой 1 см для исследо-

вания методом ПМР-спектроскопии. Путем интегрирования ПМР-спектров определяли содержание водорода, входящего в состав фрагментов полистирола, и их концентрацию в верхнем и нижнем слоях – 17.5 и 14.6 мас. % соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о высокой температурной устойчивости к расслоению полистирол-битумных материалов, полученных с использованием совместного пиролиза, что ценно в практическом плане.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Закономерности пиролиза полистирола в среде нефтяного битума определяются реакциями переноса водорода от растворителя к радикальным и ненасыщенным продуктам термической дегградации полистирола. По сравнению с пиролизом одного полимера наблюдаются сдвиг максимума скорости убыли массы полистирола в область повышенных температур и преимущественно насыщенный характер низкомолекулярных продуктов пиролиза полистирола с преобладанием этилбензола, кумола, толуола и 1,3-дифенилпропана над содержанием ненасыщенных углеводородов, стирила и метилстирола.

При пиролизе полистирола в битуме повышаются температура размягчения и содержание асфальтенов в остатке пиролиза и уменьшается пенетрация. Изменение характеристик происходит за счет модифицирования остатка совместной термообработки неразложившимся полистиролом, а также переноса водорода от нефтяного остатка, что

инициирует в нем реакции конденсации с увеличением содержания асфальтенов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Schiers J., Kaminsky W. // *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*. Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 2006. P. 757.
- 2 Williams P. T., Slaney E. // *Resources, Conservation and Recycling*. 2007. Vol. 51. P. 754–769.
- 3 Sato S., Murakata T., Baba S., Saito Y., Watanabe S. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1990. Vol. 40. P. 2065–2071.
- 4 Aguado J., Serrano D. P., Escola J. M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. Vol. 47. P. 7982–7992.
- 5 Aguado J., Serrano D. P., Vicente G., Sanchez N. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. Vol. 46, No. 11. P. 3497–3499.
- 6 Aguado J., Serrano D. P., Vicente G., Sanchez N. // *J. Polym. Environ.* 2006. Vol. 14. P. 375–379.
- 7 Vicente G., Aguado J., Serrano D. P., Sanchez N. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2009. Vol. 85. P. 366–369.
- 8 Guy L., Fixari B. // *Polymer*. 1999. Vol. 40. P. 2845–2848.
- 9 Амосова И. С., Андрейков Е. И., Гриневиц Н. А., Чупахин О. Н. // *Химия уст. разв.* 2004. Т. 12, № 4. С. 431–436.
- 10 Андрейков Е.И., Ляпкин А. А., Амосова И. С. // *ЖПХ*. 2009. Т. 82, Вып. 9. С. 1523–1528.
- 11 Dimitris S. Achilias D. S., Kanellopoulou I., Megalokonomos P., Antonakou E., Lappas A.-A. // *Macromol. Mater. Eng.* 2007. Vol. 292. P. 923–934.
- 12 Maharana T., Negi Y. S., Mohanty B. // *Polym.-Plast. Techn. Eng.* 2007. Vol. 46. P. 729–736.
- 13 Dimitris S., Achilias D. S., Andriotis L., Koutsidis I. A., Louka D. A., Nianias N. P., Siafaka P., Tsagkalias I., Tsintzou G. // *Material Recycling – Trends and Perspectives*. Greece: Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, 2012.
- 14 Kositkanawuth K., Sattler M. L., Dennis B. // *Renewable Energy Rep.* 2014. Vol. 1. P. 121–128.
- 15 Kim S.-S., Kim J., Jeon J.-K., Park Y.-K., Park C.-J. // *Renewable Energy*. 2013. Vol. 54. P. 241–247.
- 16 Undri A., Frediani M., Rosi L., Frediani P. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2014. Vol. 105. P. 35–42.
- 17 Bartoli M., Rosi L., Frediani M., Undri A., Frediani P. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2015. Vol. 113. P. 281–287.
- 18 Brzozowska T., Zielinski J., Machnikowski J. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1998. Vol. 48. P. 45–58.
- 19 Ciesinska W., Zielinski J., Brzozowska T. // *J. Therm. Anal. Cal.* 2009. Vol. 95. P. 193–196.
- 20 Machnikowski J., Machnikowska H., Brzozowska T., Zielinski J. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2002. Vol. 65. P. 147–160.
- 21 Cheng X., Zha Q., Li X., Yang X. // *Fuel Proc. Technol.* 2008. Vol. 89. P. 1436–1441.
- 22 US Pat. No. 4429172, 1984.
- 23 Finqueneisel G., Zimny T., Heintz O., Weber J. V. // *Erdol Erdgas Kohle*. 1996. Vol. 112. P. 268–270.
- 24 Cheng X., Zha Q., Zhong J., Yang X. // *Fuel*. 2009. Vol. 88. P. 2188–2192.
- 25 Андрейков Е. И., Амосова И. С., Диковинкина Ю. А., Красникова О. В., Первова М. Г. // *ЖПХ*. 2012. Т. 85, Вып. 1. С. 93–102.
- 26 Yildirim Y. // *Construction and Building Materials*. 2007. Vol. 21. P. 66–72.
- 27 Gurdzinska E., Zielinski J., Liszynska B., Brzozowska T., Osowiecka B., Ciesinska W. // *Polimery*. 2010. No. 2. P. 139–144.
- 28 Мадорский С. // *Термическое разложение органических полимеров*. М.: Мир, 1967. 328 с.
- 29 Варфоломеев Д. Ф., Фрязинов В. В., Валявин Г. Г. // *Висбрекинг нефтяных остатков*. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. 51 с.
- 30 Kato N., Harada M., Miyagi A. // *Anal. Sci.* 1991. Vol. 7. Supplement. P. 1605–1608.

