

Ocena stopnia nienasycenia produktów ciekłych z pirolizy surowców odpadowych

Assessment of the degree of unsaturation of liquid products from the pyrolysis of waste raw materials

Sylwia Jędrychowska, Aleksander Kopydłowski, Agnieszka Wieczorek

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: W ostatnich latach coraz większy udział w rynku zdobywają produkty ciekłe pochodzące z procesu pirolizy. Choć cieszą się one rosnącym zainteresowaniem, to zapewnienie jakości badań wykonywanych znormalizowanymi metodami, takimi jak oznaczenie składu indywidualnego, składu grupowego czy też niektórych parametrów fizykochemicznych, jest utrudnione ze względu na obecne w tych produktach liczne związki tlenowe oraz węglowodory nienasycone. Artykuł skupia się na rozeznaniu możliwości badania tych produktów przy użyciu standardowych oznaczeń stopnia nienasycenia oraz na próbie określenia korelacji otrzymanych wyników badań i możliwości ich wymiennego stosowania. W ramach badań przeprowadzono oznaczenia stopnia nienasycenia i zawartości olefin w produktach pirolizy oraz ich rozdzielonych frakcji metodami oznaczania liczby bromowej techniką miareczkowania biamprometrycznego według ISO 3839, zawartości olefin metodą opisaną w załączniku A2 do normy ASTM D1159, oznaczania zawartości grup węglowodorów metodą adsorpcyjną ze wskaźnikiem fluorescencyjnym według PN-EN 15553 oraz oznaczania zawartości olefin techniką IR. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że oznaczenie liczby bromowej techniką miareczkowania biamprometrycznego, pozwalające na ocenę stopnia nienasycenia produktów popirolitycznych, jest możliwe do wykonania we wszystkich badanych próbkach. Obecne w badanych próbkach różnorodne związki tlenowe i składniki barwiące, jak również ograniczenia metody dotyczące górnej granicy temperatury wrzenia produktu nie pozwoliły na wskazanie korelacji pomiędzy liczbą bromową a wynikami oznaczenia zawartości olefin metodą FIA. W związku z powyższym nie można traktować takiego przeliczenia jako uniwersalnego sposobu na oszacowanie zawartości olefin w produkcie. Zaobserwowano korelację między wartością absorbancji pasma charakterystycznego dla olefin oznaczonego techniką IR a oznaczoną liczbą bromową dla próbek ciekłych. Konieczna jest jednak kontynuacja badań dla olejów popirolitycznych wytwarzanych z innych surowców niż tworzywa sztuczne.

Słowa kluczowe: stopień nienasycenia, produkty po pirolizie, olefiny, liczba bromowa, zawartość grup węglowodorów, FIA.

ABSTRACT: In recent years, liquid products derived from pyrolysis have been gaining an increasing market share. Although interest in them is growing, ensuring the quality of tests performed using standardized methods, such as the determination of individual composition, group composition, or selected physicochemical parameters, is difficult due to the numerous oxygenates and unsaturated hydrocarbons present in these products. This article focuses on exploring the possibility of testing these products using standard determination of the degree of unsaturation and on attempting to identify correlations between the obtained test results and the potential for their interchangeable use. The study involved determining the degree of unsaturation and olefin content in pyrolysis products and their distilled fractions using the following methods: determination of the bromine number using the electrometric method according to ISO 3839 and Annex A2 to ASTM D1159 standard; determination of hydrocarbon types using the fluorescent indicator adsorption method according to PN-EN 15553 standard; and determination of the olefin band using the infrared (IR) technique. The study demonstrated that determination of the bromine number using biamprometric titration, which enables assessment of the degree of unsaturation in pyrolysis products, is feasible for all tested samples. The presence of various oxygen-containing compounds and coloring components in the tested samples, as well as method limitations related to the upper boiling point of the product, did not allow for the establishment of a correlation between the bromine number and the olefin content determined using the FIA method. Therefore, this conversion cannot be regarded as a universal method for estimating olefin content in a product. A correlation was observed between the absorbance value of the olefin-specific band determined by IR and the bromine number determined for liquid samples. However, further research is required for pyrolysis oils produced from raw materials other than plastics.

Key words: degree of unsaturation, pyrolysis products, olefins, bromine number, content of hydrocarbon types, FIA.

Autor do korespondencji: S. Jędrychowska, e-mail: sylwia.jedrychowska@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 05.03.2025 r. Zatwierdzono do druku: 16.12.2025 r.

Wstęp

Oleje popirolityczne stanowią mieszaninę różnych związków organicznych: alkanów, alkenów, aromatów, olefin, kwasów, alkoholi, fenoli i ketonów, a ich skład różni się w zależności od surowca zastosowanego do ich produkcji (Murillo i in., 2006; Quek i Balasubramanian, 2013; Pajda, 2020; Burnus i in., 2022; Van Gemm, 2023):

- produkty pochodzące z pirolizy biomasy zawierają głównie węglowodory alkanowe i aromatyczne, ale także kwasy organiczne, fenole, aldehydy, alkohole (Wojtasik i in. 2023);
- produkty pirolizy tworzyw sztucznych to głównie węglowodory krótkołańcuchowe, o niskich temperaturach wrzenia. We frakcjach o wyższych temperaturach wrzenia przeważają parafinowe węglowodory długołańcuchowe, niezawierające składników nienasyconych (Beston);
- produkty pirolizy opon zawierają za to zanieczyszczenia takie jak siarka czy związki chloru, wymagające usunięcia przed ich dalszym zastosowaniem.

Wykorzystując produkty pirolizy, należy zawsze brać pod uwagę, że mogą one zawierać wiele zanieczyszczeń wpływających na ich jakość, i dlatego praktycznie zawsze konieczne jest poddawanie takich produktów dalszej obróbce. Dodatkowo, w odróżnieniu od produktów przeróbki ropy naftowej, znaczący udział w składzie produktów pirolizy stanowią olefiny. Są one o wiele bardziej reaktywne niż inne grupy związków (takie jak alkany, cykloalkany czy aromaty), a ich obecność może prowadzić do szybkiego starzenia się produktów, ich ciemnienia i mętnienia. Dlatego też oznaczenie zawartości olefin w produkcie jest jednym z kluczowych parametrów określających jego jakość.

W celu zbadania możliwości oznaczania olefin w ciekłych produktach pirolizy (oraz ich frakcjach) wybrano następujące metodyki:

- **ASTM D1159 wraz z załącznikiem A2** – *Standard Test Method for Bromine Numbers of Petroleum Distillates and Commercial Aliphatic Olefins by Electrometric Titration* – jedna z najczęściej stosowanych metod oznaczania liczby bromowej w produktach naftowych. Stosuje się ją do oznaczania liczby bromowej destylatów ropy naftowej niezawierających składników lżejszych niż izobutan, których 90% destyluje do 327°C. Metoda ma zastosowanie głównie do badania frakcji benzynowych, w tym benzyn silnikowych, paliw lotniczych, olejów napędowych oraz frakcji naftowych mieszczących się w powyżej wskazanych granicach. Jest również odpowiednia do oznaczania liczby bromowej w mieszaninach monoolefin alifatycznych, których liczba bromowa mieści się w zakresie 95–165 g Br₂/100 g. Załącznik A2 do wyżej wymienionej normy opisuje sposób obliczania objętościowego udziału procentowego olefin

na podstawie liczby bromowej dla frakcji benzynowych, których 90% destyluje do 200°C, i paliw lotniczych o temperaturze wrzenia nieprzekraczającej 315°C oraz liczbie bromowej mniejszej niż 20.

- **Metoda według ISO 3839** – *Determination of bromine number of distillates and aliphatic olefins – Electrometric method*. W przypadku opisanej powyżej procedury różnica polega na tym, że rozpuszczalnik, w którym prowadzi się miareczkowanie, zawiera 20% roztwór kwasu siarkowego zamiast 16,7I, jak w normie ASTM D1159, oraz dodatkowo 20 mg chlorku litu na litr. Metoda ta pozwala na pomiar stopnia nienasyceń badanych próbek przez określenie ilości przyłączonego bromu do wiązań podwójnych i potrójnych węglowodorów.
- **Metoda według PN-EN 15553** – *Przetwory naftowe i materiały podobne – oznaczanie zawartości grup węglowodorów – metoda adsorpcyjna ze wskaźnikiem fluorescencyjnym FIA (Fluorescent Indicator Adsorption)*. Metoda pozwalająca na rozdział grup węglowodorów na żelu krzemionkowym z zastosowaniem wskaźnika nadającego barwę określonym grupom w świetle UV we frakcjach naftowych destylujących poniżej temperatury 315°C. Jako eluent stosowany jest 2-propanol.
- **Technika IR** – rejestracja widma IR w kuwecie transmisyjnej o stałej długości drogi optycznej w zakresie 1500–1700 cm⁻¹.

Część doświadczalna

Jako materiał badawczy wykorzystano 16 próbek pochodzących z pirolizy produktów odpadowych, głównie z pirolizy tworzyw sztucznych. W pozycjach 1–10 przedstawiono wyniki analizy próbek wyjściowych (próbka 1 i próbka 2) oraz ich frakcji o zakresie temperatur wrzenia poniżej 180°C, 180–350°C oraz 350–550°C. Pozostałe próbki stanowią materiał dostarczany sukcesywnie do laboratorium, bez danych o procesie pirolizy. Dla posiadanych próbek – w zależności od możliwości zastosowania danej procedury badawczej – wykonano oznaczenie liczby bromowej według normy ISO 3839, rejestrację widma IR (wraz z odczytem absorbancji charakterystycznego pasma), oznaczenie zawartości olefin według normy PN-EN 15553 oraz przeliczono zawartość olefin na podstawie załącznika A2 do normy ASTM D1159.

Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Oznaczenie liczby bromowej

Oznaczenie liczby bromowej wg ISO 3839, wykorzystujące ilość bromu przyłączonego w warunkach zastosowanej metodyki do wiązań podwójnych (olefiny, dieny), niearomatycznych, wykonano zarówno dla próbek wyjściowych, jak

Tabela 1. Wyniki badań produktów popirolitycznych**Table 1.** Results for pyrolytic products

Lp.	Kod próbki	Liczba bromowa wg ASTM D3839 [g Br ₂ /100 g]	Zawartość olefin wg zał. A2 ASTM D1159 [% (V/V)]	Absorbancja IR przy liczbie falowej 1640 cm ⁻¹	Zawartość olefin wg PN-EN 15553 [% (V/V)]
1.	Próbka 1 wyjściowa	27,0	35,5	–	–
2.	Próbka 1 frakcja <180°C	51,0	26,3	0,243	34,7
3.	Próbka 1 frakcja 180–350°C	26,0	26,0	0,169	–
4.	Próbka 1 frakcja 350–550°C	13,0	22,1	–	–
5.	Próbka 1 frakcja >550°C	7,6	15,0	–	–
6.	Próbka 2 wyjściowa	33,0	47,4	–	–
7.	Próbka 2 frakcja <180°C	85,0	50,7	0,876	69,1
8.	Próbka 2 frakcja 180–350°C	50,0	50,0	0,424	–
9.	Próbka 2 frakcja 350–550°C	12,0	19,7	–	–
10.	Próbka 2 frakcja >550°C	3,6	7,1	–	–
11.	Próbka 3 frakcja lekka z depolimeryzacji tworzyw sztucznych	55,0	46,2	0,525	40,0
12.	Próbka 4 szeroka frakcja – pirolizat	30,0	–	0,231	–
13.	Próbka 5 frakcja ciężka po destylacji	27,0	29,1	0,408	–
14.	Próbka 6 frakcja lekka po destylacji	92,0	49,5	0,941	65,0
15.	Próbka 7 frakcja szeroka z depolimeryzacji	60,0	44,6	–	–
– brak wyniku					

i dla każdej z uzyskanych frakcji z rozdestylowania (próbka 1 i próbka 2). Dla tych próbek liczba bromowa we frakcjach lżejszych osiąga wyższe wartości (frakcja próbki 1: 51 g Br₂/100 g, frakcja próbki 2: 85 g Br₂/100 g), a dla kolejnych frakcji o wyższym zakresie temperatur wrzenia te wartości są niższe, co potwierdza fakt, że we frakcjach o wyższych temperaturach wrzenia przeważają parafinowe węglowodory długołańcuchowe, niezawierające składników nienasyconych.

Oznaczenie zawartości olefin wg załącznika A2 normy ASTM D1159

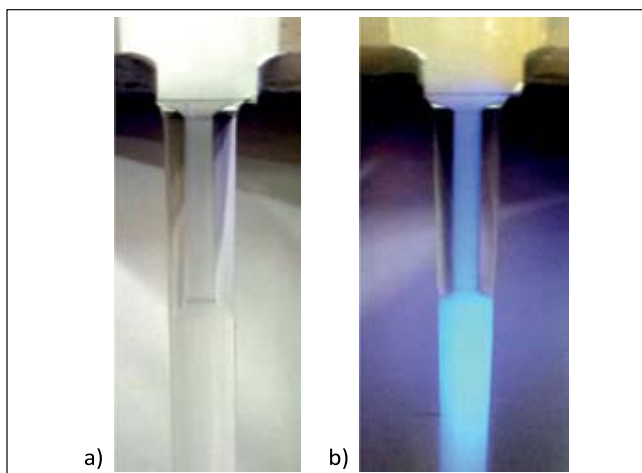
Dokonano przeliczenia liczby bromowej na zawartość olefin zgodnie z procedurą podaną w załączniku A2 normy ASTM D1159.

Oznaczenie zawartości olefin wg normy PN-EN 15553

Wykonano oznaczenia składu grupowego metodą absorpcji ze wskaźnikiem fluorescencyjnym według normy PN-EN 15553. Zakres stosowania normy pozwala na oznaczenie zawartości olefin jedynie dla próbek o temperaturach wrzenia do 180°C. Z tego względu bardzo ogranicza to możliwości badawcze produktów popirolitycznych, zawierających w większości przypadków składniki o szerszym zakresie temperatur wrzenia. Ponadto, ze względu na obecność w olejach popirolitycznych całego szeregu związków – takich jak alkohole czy aromaty o dłuższych łańcuchach, nie da się w prosty sposób określić ich wpływu na wykonywane oznaczenie. Podczas analizy niektórych próbek zaobserwowano niebieską fluorescencję na szczycie kolumny, co mogło świadczyć o zatrzymywaniu się w górnej partii żelu

części aromatów. Powodowało to trudne do określenia zaburzenie prawidłowego odczytu stref grup węglowodorowych (rysunek 1). Z tego powodu w końcowym zestawieniu nie uwzględniono wyników dla takich próbek (tabela 1).

Dla próbek ciekłych zarejestrowano widma techniką FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy) i odczytano wartość absorbancji przy liczbie falowej $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ względem linii bazowej 1550–1685 cm^{-1} (rysunek 2).



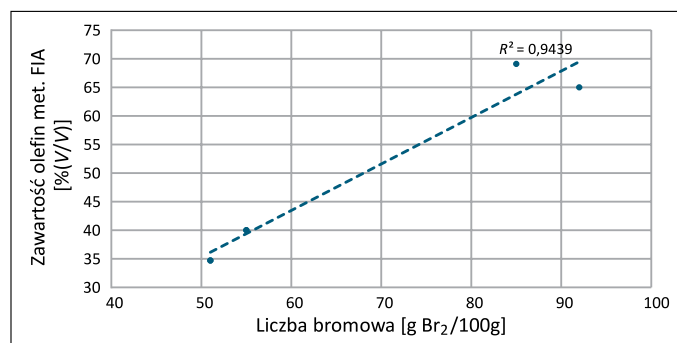
Rysunek 1. Sekcja górna kolumny FIA w świetle UV po zakończeniu analizy: a) benzyna handlowa, b) olej popirolityczny (próbka 1 frakcja 180–350°C)

Figure 1. Upper section of the FIA column under UV light after analysis: a) commercial gasoline, b) pyrolytic oil (sample 1, fraction 180–350°C)

Omówienie wyników badań

Porównanie wyników badań liczby bromowej i zawartości olefin metodą FIA

Porównanie wyników było możliwe jedynie dla frakcji lekkich. Otrzymano korelację wyników na poziomie $R^2 = 0,94$, jednak należałoby wykonać więcej badań, by móc stwierdzić istnienie stałej zależności pomiędzy tymi parametrami (rysunek 3).

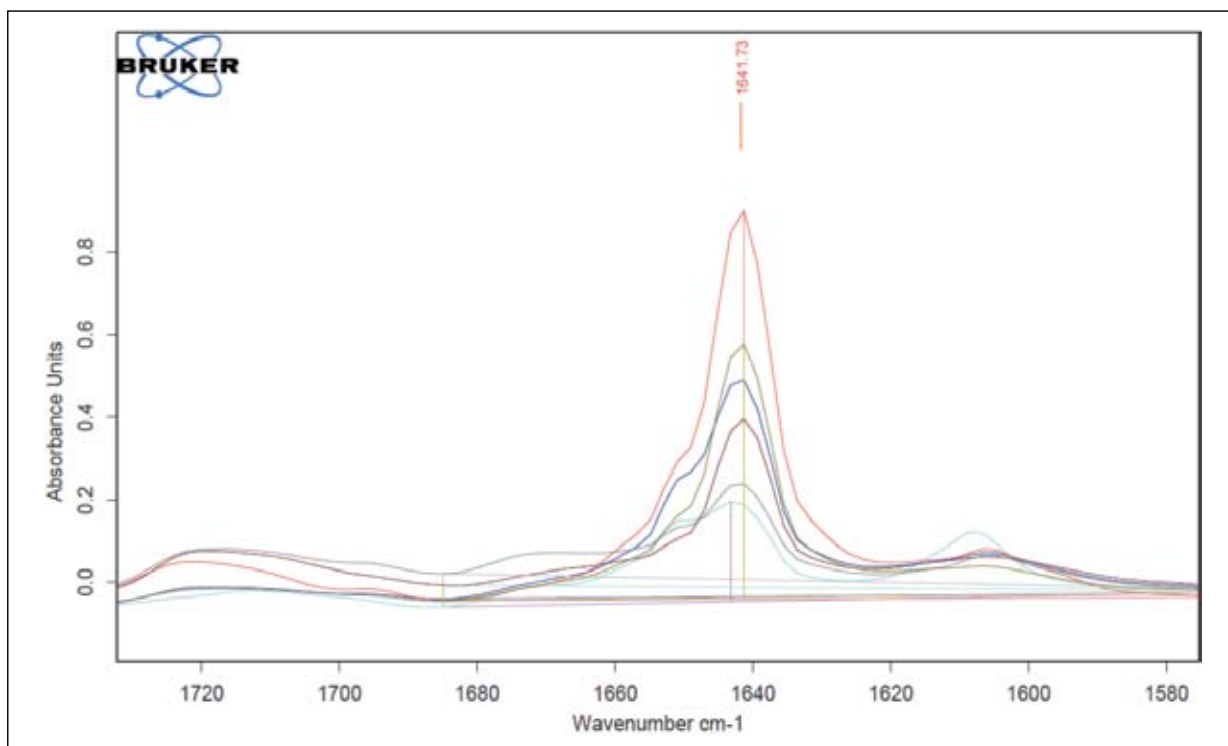


Rysunek 3. Wykres korelacji między wynikami oznaczenia liczby bromowej a zawartością olefin oznaczoną metodą FIA

Figure 3. Correlation chart between bromine number determination results and olefin content determined by the FIA method

Porównanie wyników badań liczby bromowej i zawartości olefin według normy ASTM D1159

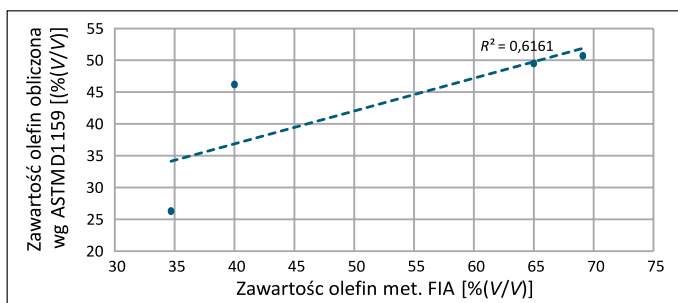
Zawartość olefin obliczona według załącznika A2 do normy ASTM D1159 nie koreluje z oznaczoną liczbą bromową



Rysunek 2. Przykładowe widma IR dla badanych olejów popirolitycznych w zakresie pasma olefin

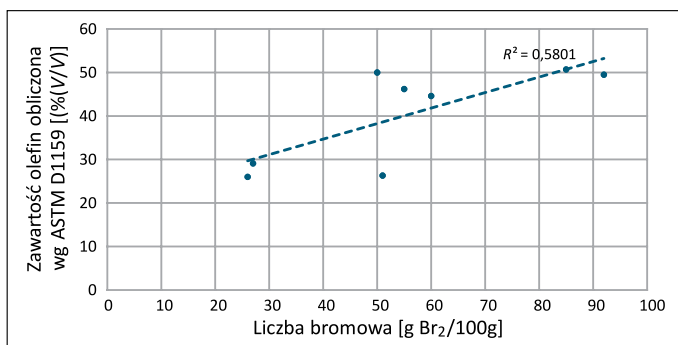
Figure 2. Examples of IR spectra for the tested pyrolysis oils in the olefin band

i zawartością olefin oznaczoną metodą FIA (rysunki 4 i 5). Wyniki te potwierdzają słusność założeń zapisanych w załączniku A2 dotyczących maksymalnej wartości liczby bromowej, dla której można wykonywać przeliczenia na zawartość olefin w próbce.



Rysunek 4. Wykres korelacji między zawartością olefin oznaczoną metodą FIA, a zawartością obliczoną według normy ASTM D1159

Figure 4. Correlation chart between olefin content determined by FIA and olefin content calculated according to ASTM D1159

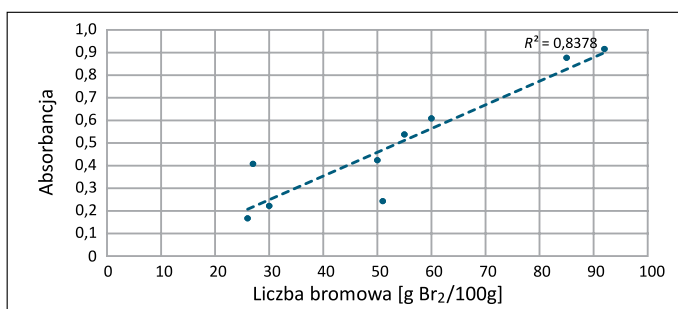


Rysunek 5. Wykres korelacji między zawartością olefin oznaczoną według normy ASTM D1159, a oznaczoną liczbą bromową

Figure 5. Correlation chart between olefin content calculated according to ASTM D1159 and bromine number determination

Porównanie wyników badań liczby bromowej i wartości absorbancji IR

Porównano wyniki liczby bromowej i wartości absorbancji dla maksimum pasma olefin. Otrzymano korelację wyników na poziomie $R^2 = 0,84$ (rysunek 6).



Rysunek 6. Wykres korelacji między oznaczeniem liczby bromowej a absorbancją IR

Figure 6. Correlation chart between the bromine number determination and IR absorbance

Zaobserwowano dwa wyniki odstające od linii trendu. Niższa wartość absorbancji dla frakcji <180°C próbki 1 może być związana ze znacznym odstępem czasowym pomiędzy wykonywaniem oznaczenia absorbancji a oznaczeniem liczby bromowej (produkty tego typu mają tendencję do polimeryzacji w dłuższym czasie). Nieznany jest powód wyższej absorbancji dla próbki 5 (frakcja ciężka po destylacji KTSF), choć należy zaznaczyć, że produkt ten w temperaturze pokojowej nie występował w postaci ciekłej.

Podsumowanie

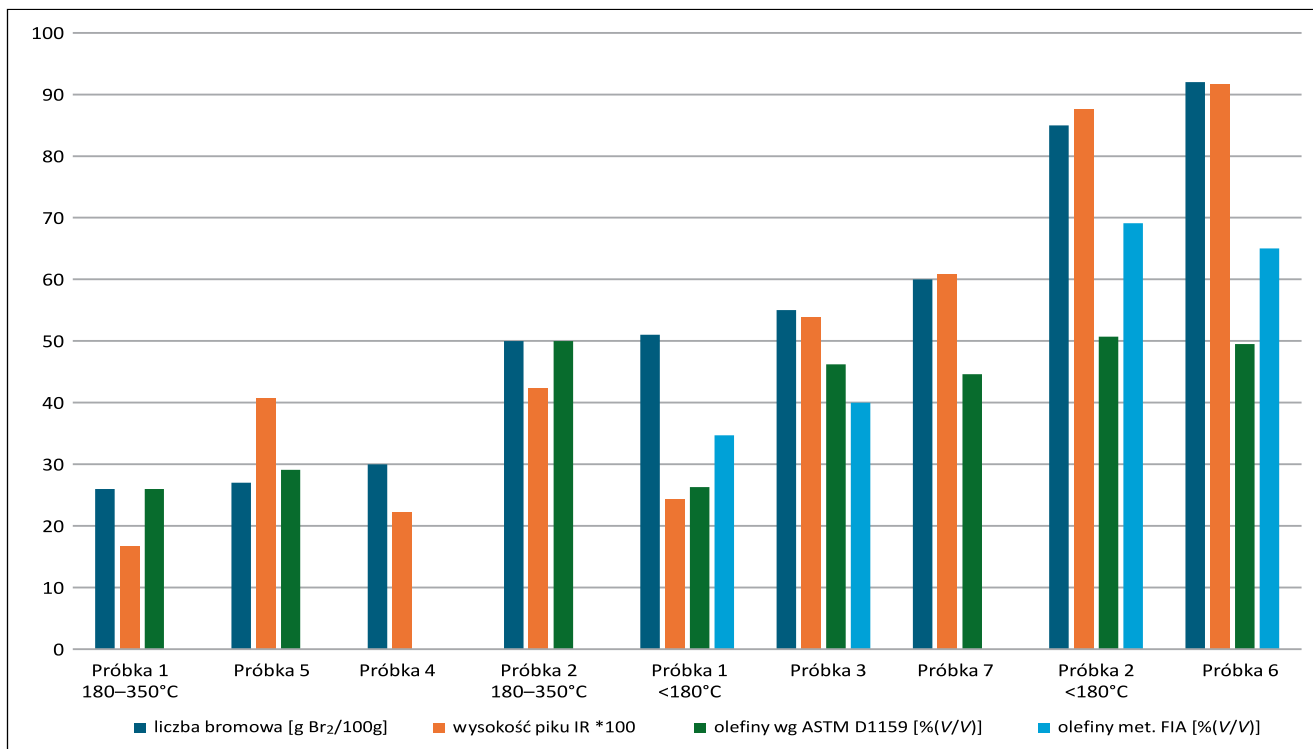
Na rysunku 7 zestawiono otrzymane wyniki badań. Widoczna jest korelacja między oznaczeniem liczby bromowej a absorbancją w maksimum pasma charakterystycznego dla olefin $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ na widmie wykonanym techniką IR ($R^2 = 0,84$), jak również między oznaczeniem liczby bromowej a wynikami zawartości olefin metodą FIA ($R^2 = 0,94$). Ze względu na to, że metoda FIA ma zastosowanie do badania próbek ciekłych o zakresie temperatur wrzenia poniżej 315°C , liczba przebadanych próbek jest stosunkowo niewielka.

Nie zaobserwowano korelacji zawartości olefin obliczonej według załącznika 2 do metody ASTM D1159 z wynikami uzyskanymi metodą FIA i oznaczoną liczbą bromową (według zapisów w załączniku sposób liczenia jest właściwy dla próbek o liczbie bromowej mniejszej niż $20 \text{ g Br}_2/100 \text{ g}$). Otrzymane wyniki wskazują na słusność założonych ograniczeń, w związku z powyższym nie należy stosować tego typu obliczeń w przypadku cięższych frakcji olejów popirolitycznych.

Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że oznaczenie liczby bromowej techniką miareczkowania biamperometrycznego, pozwalające na ocenę stopnia nienasycenia produktów popirolitycznych, jest możliwe do wykonania we wszystkich badanych próbkach. Obecne w badanych próbkach różnorodne związki tlenowe i składniki barwiące, jak również ograniczenia metody dotyczące górnej granicy temperatury wrzenia produktu nie pozwoliły na wykazanie korelacji pomiędzy liczbą bromową a wynikami oznaczenia zawartości olefin metodą FIA dla większej liczby próbek.

Zaobserwowano korelację między wartością absorbancji pasma charakterystycznego dla olefin oznaczonego techniką IR a oznaczoną liczbą bromową dla próbek ciekłych. Konieczna jest jednak kontynuacja badań dla olejów popirolitycznych wytwarzanych z innych surowców niż tworzywa sztuczne.



Rysunek 7. Zestawienie otrzymanych wyników

Figure 7. Summary of the obtained results

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Ocena stopnia nienasyconienia produktów ciekłych z pirolizy surowców odpadowych*, praca INiG – PIB; nr zlecenia 0066/TA/2024/01, nr archiwalny: DK-4100-0052/2024.

Literatura

Beston – Plastic pyrolysis plant. <<https://bestonmachinery.com/pl/plastic-pyrolysis-plant>> (dostęp: 15.11.2024).

Burnus Z., Markowski J., 2022. Zastosowanie chromatografii gazowej i cieczowej w badaniach produktów ciekłych pirolizy mikrofalowej. *Nafta-Gaz*, 78(1): 64–79. DOI: 10.18668/NG.2022.01.07.

Murillo R., Aylon E., Navarro M.V., Callen M.S., Aranda A., Mastral A.M., 2006. The application of thermal processes to valorise waste tyre. *Fuel Processing Technology*, 87(2): 143–147. DOI: 10.1016/j.fuproc.2005.07.005.

Pajda M., 2020. Badanie procesu pirolizy biomasy stałej do węglowodorów ciekłych. *Praca statutowa Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, nr zlec. 0082/TP/2020. Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków.*

Quok A., Balasubramanian R., 2013. Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals – A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101: 1–16. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.02.016.

Van Gemm K.M., 2023. Plastic waste recycling is gaining momentum. *Science*, 381(6658): 607–608. DOI: 10.1126/science.adj2807.

Wojtasik M., Burnus Z., Markowski J., Żak G., Lubowicz J., 2023. Piroliza metanu – wpływ wybranych parametrów na przebieg procesu. *Nafta-Gaz*, 79(7): 484–489. DOI: 10.18668/NG.2023.07.06.



Mgr Sylwia JĘDRYCHOWSKA
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych; kierownik Laboratorium Rop i Analiz Standardowych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
E-mail: sylwia.jedrychowska@inig.pl



Mgr inż. Aleksander KOPYDŁOWSKI
Starszy specjalista inżynierjno-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: aleksander.kopydlowski@inig.pl



Mgr Agnieszka WIECZOREK
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych, kierownik Laboratorium Analiz Instrumentalnych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
E-mail: agnieszka.wieczorek@inig.pl