

Б. В. Коріненко¹
А. П. Ранський¹
О. С. Худоярова²

КАТАЛІЗ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПІРОЛІЗУ ПОЛІМЕРНИХ ВІДХОДІВ

¹Вінницький національний технічний університет;

²Вінницький державний університет імені Михайла Коцюбинського

Розглянуто та проаналізовано сучасний ринок виробництва та переробки полімерних відходів на основі поліолефінів (ПЕВТ, ПЕНТ, ЛПЕ, ПП) а також інших полімерів ПЕТФ, ПВХ. Показано, що в Україні основним методом переробки полімерних відходів є механічний рециклінг і лише незначна їхня частина спалюється разом з іншими твердими побутовими відходами з утилізацією теплової енергії та її конверсією в електричну енергію. В країнах ЄС загальний обсяг переробки пластичних відходів сягає 57...85 %. Крім того, необхідно зазначити, що в Україні пластичні відходи практично не переробляються методом низькотемпературного піролізу з отриманням відновлювальних джерел енергії (газова складова, синтез-нафта, пірокарбон). В роботі розглянуто та проаналізовано основні процеси термічної та термокаталітичної переробки органічної сировини, а саме вісбрекінг (430...490 °С), каталітичний крекінг (360...550 °С) та каталітичний піроліз (650...850 °С) з використанням різноманітних каталізаторів: алюмосилікатних ультрадисперсних цеолітів типу Y; природних аморфних і кристалічних цеолітів з добавками оксидів лужних металів; різних металів-каталізаторів: Ni⁰, Cu⁰, Pt⁰, Fe⁰, їхніх оксидних форм та солей, що дозволяє суттєво знизити температуру деструкції полімерної матриці та збільшити вихід синтез-нафти або газової складової. Показано, що по хімізму процесу та технологічним параметрам низькотемпературний піроліз полімерних відходів з певним наближенням можна розглядати як термокаталітичну переробку окремих фракцій нафти (гудрон, мазут, тяжкі нафтові дистилляти і залишки) з використанням процесів крекінгу (470...520 °С), риформінгу (470...520 °С), гідрокрекінгу (245...465 °С). Це важливе узагальнення, по-суті, є теоретичною основою активного та ефективного дослідження різноманітних каталізаторів та каталітичних процесів під час піролізної переробки пластичних відходів. Перспективність, а також висока технологічна, економічна та екологічна ефективність запропонованого напрямку досліджень каталітичного низькотемпературного піролізу переробки сумішей пластичних відходів підтверджується даними з чисельних літературних джерел.

Ключові слова: полімерні відходи, каталіз, низькотемпературний піроліз, цеоліти, термодеструкція, екологія.

Вступ

Інтенсивний розвиток провідних промислових галузей передбачає відповідне зростання споживання енергії традиційних і відновлювальних джерел, які на сьогодні в світі становлять 12...15 млрд т умовного палива [1], [2]. Традиційними джерелами енергії є вугілля, нафта, газ, а також енергія гідро-, тепло- та атомних електростанцій, які вже не компенсують повною мірою стрімке зростання енергоспоживання і є екологічно небезпечними. Це спонукає до системного пошуку нових відновлювальних джерел енергії: використання сонячної та вітрової енергії, водневої енергетики [3], використання енергії холодного ядерного синтезу (ХЯС). Звісно, проривним виглядає використання енергії ХЯС, переваги якої зазначені С. Цветковим (СФ НИКИЭТ, РФ) у табл. 1.

Так, за повного спалювання нафти утворюється 11,6 кВт·год/кг енергії. В процесі ділення ядер важких атомів (U²³⁵) виділяється майже у 2 млн раз більше енергії ніж при спалюванні нафти. У випадку синтезу ядер легких атомів, наприклад, $^2\text{D} + ^3\text{T} \rightarrow ^4\text{He} (3,5 \text{ MeV}) + n(14,1 \text{ MeV})$ (ХЯС) енергії утворюється уже в 5 раз більше ніж при діленні ядер U²³⁵. Однак, не дивлячись на дуже наполегливі дослідження ХЯС легких атомів провідними вченими світу (США, Канада, Франція,

Німеччина, Італія, Японія, Індія, КНР), створення та активного удосконалення термоядерних реакторів різних типів, це джерело практично необмеженої та екологічно чистої енергії залишається на сьогодні недосяжним. Між тим, у світі накопичилась величезна кількість полімерних відходів, які умовно можна позначити як «тверду нафту», що підлягає термохімічній переробці [4].

Таблиця 1

Кількість енергії, яка виділяється під час отримання речовини різними способами

Спосіб отримання енергії	кВт·г/кг	Дж/г	Відношення до попереднього
Спалювання нафти	11,6	42 кДж/г	1
При діленні ядер урану-235	$22,9 \cdot 10^6$	82,4 ГДж/г	1974138
При синтезі ядер водню (ХЯС)	$117,5 \cdot 10^6$	423 ГДж/г	5

Полімерні відходи, як вторинна сировина, є цінним джерелом відновлювальної енергетики оскільки їх переробка забезпечує отриманням синтез-газу та інших органічних речовин, теплової або електричної енергії. Ще привабливішою стає термохімічна переробка полімерних відходів з використанням каталітичних методів. Перевагами каталітичних методів переробки є те, що в процесі каталізу не тільки прискорюються хімічні перетворення в режимі меншого температурного навантаження, а й збільшується вихід цінних продуктів і, відповідно, зменшується утворення можливих шкідливих викидів. Однак, не дивлячись на цю перевагу, інтенсивний розвиток каталітичних методів переробки полімерних відходів почався лише в останні роки [5] та потребує свого подальшого розвитку.

Мета роботи полягає у дослідженні та аналізі каталітичних методів термохімічної переробки полімерних відходів, які забезпечують їх високу технологічну, економічну та екологічну ефективність.

Сучасний ринок виробництва та переробки полімерів

Виробництво великотоннажних полімерів зросло в геометричній прогресії з 2,3 млн. т в 1950 році до 448 млн т в 2015 році. Очікується, що до 2050 року їх виробництво подвоїться [6]. При цьому 65 % загального обсягу припадає на поліолефіни (ПП, ПЕВТ, ПЕНТ, ЛПЕ), середньорічне збільшення обсягу яких складає більше 4 % на рік. Крім поліолефінів 8 % від загального обсягу припадає на ПЕТФ, середньорічне збільшення темпів якого складає майже 7 % на рік [7].

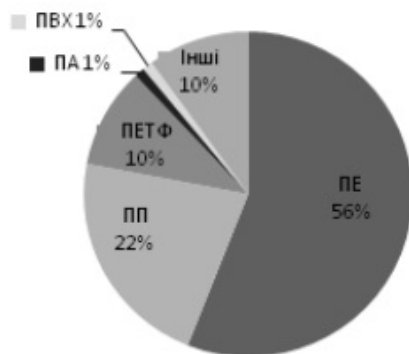


Рис. 1. Структура світового ринку пакувальних пластиків за даними Wood Mackenzie

Відмічається, що ключовим драйвером зростання світового попиту на полімери, як і до цього, залишається пакувальна промисловість (плівки, листовий матеріал, пакети, ПЕТ-пляшка). Структура світового ринку пакувальних пластиків за даними Wood Mackenzie показана на рис. 1.

В 2020 році у зв'язку з пандемією Covid-19 загальний попит на великотоннажну хімію зменшився, не дивлячись на великий попит на медичні маски і халати (ПЕ, ПП, ПС), а також на одноразові пластикові вироби (ПЕ). Однак, глобальна рецесія в інших сегментах промисловості: автомобілебудуванні, будівництві, виготовленні меблів та побутової техніки обвалили ринок виробництва полімерів (ПВХ, ПЕ труби, спінений ПС, АБС-пластик) приблизно на 30...40 %. При цьому виникла гостра проблема екологічно безпечної переробки медичних відходів. Утилізацію медичних відходів можна розглядати як окремий випадок існуючих термічних способів переробки твердих відходів з використанням мобільних плазмових міні-установок для знезараження медичних відходів та знешкодження інших високотоксичних відходів і речовин [4].

Нині існують такі способи переробки вторинної полімерної сировини [4]:

- спалювання з метою отримання теплової або електричної енергії;
- механічна переробка з метою повторного використання;
- хімічна переробка для отримання вихідних мономерів і повторного їх використання у синтезі полімерів.

Енергетична цінність полімерних відходів у середньому на 60 % вища, ніж вугілля, тому зрозуміла кон'юнктура привабливості їх використання як енергоносіїв, однак при цьому відбувається

ся безповоротна втрата цінної хімічної сировини та забруднення довкілля шкідливими речовинами димових газів. Так, проведені у 2019 році дослідження німецькими вченими показують [8], що лише для незначної кількості хімічних речовин (Бісфенол А, фталати) встановлена їх токсичність для людини. Для інших чисельних додатків до пластмас: барвників, антипіренів, розчинників, пластифікаторів, УФ-та термостабілізаторів (всього виявлено 1411 хімічних речовин) такі детальні дослідження відсутні. При цьому встановлено, що до складу 34 досліджених екстрактів пластмас (74 %) входили небезпечні хімічні добавки різного функціонального призначення. Екстракти поліуретану (ПУР) викликали найбільшу токсичність, тоді як поліетилен високого тиску (ПЕВТ) і поліетилентерефталат (ПЕТФ) не викликали ніякої токсичності, або мали низьку токсичність. Висока вихідна токсичність була встановлена у всіх «біопластиках», виготовлених з полілактичної кислоти. Наведені дані свідчать, що для визначення способу термохімічної переробки пластикових відходів, особливо у разі їх прямого спалювання, необхідно обов'язково враховувати їх хімічний склад та можливість негативного їх впливу на довкілля. У табл. 2 наведені дані співвідношення основних способів переробки вторинної полімерної сировини в європейських країнах.

Таблиця 2

Утилізація пластикових відходів в країнах Європи [9]

Країна	Загальний обсяг переробки, %	Переробка для вторинного використання, %	Енергопереробка, %
Данія	85	19	66
Німеччина	70	51	19
Франція	69	22	47
Італія	62	42	20
Великобританія	57	41	16

Наведені у табл. 2 дані вказують на те, що в провідних країнах ЄС загальний обсяг переробки пластикових відходів сягає 57...85 %. З них спалюється на сміттєспалювальних заводах 16...66 %, а переробляється 19...51 %. Однак, ці усереднені дані (кінець 2010 року) для різних країн різко відрізняються: Данія і Франція, (за останніми даними і Швеція 49 % [13]), в декілька разів більше спалює полімерні відходи, а Німеччина і Великобританія їх переробляє.

В нормативних документах та спеціальній літературі, на жаль, відсутні конкретні дані відносно утворення та поводження з полімерними відходами в Україні. В табл. 3 наведена загальна оцінка використання деяких видів вторинних відходів в Україні станом на 2010 рік. Навіть за приблизними розрахунками авторів роботи [10] зі складу наведених вторинних ресурсів (табл. 3) можна переробляти до 1 млн т вторинної сировини, додатково збільшивши випуск товарної продукції на суму більше 1 млрд гривень.

Таблиця 3

Оцінка використання потенційних вторинних ресурсів в Україні станом на 2010 рік [10]

Вторинна сировина	Потенційні ресурси, тис. т	Об'єм переробки/використання, тис. т			Доля використання, % (середина 2008—2010 рр.)	Загальна потужність підприємств, які використовують вторинну сировину, тис. т
		2002	2007	середина 2008—2010 рр.		
Папір/картон	1500...1700	377	644	900...950	53...63	1100...1200
Скло	600...700	94,9	263	260...300	37...50	—
Вторинні полімерні матеріали	250...300	8,3	28,0	25...30	8,3...12	100...120
серед них ПЕТФ	100...110	—	—	20...25	18...25	50
Гумові відходи, в т. ч. зношені шини	100...120	6,3	8,0	16...17	13...17	40...50
Люмінесцентні лампи, млн штук	12...14	—	—	2,5...2,7	18...22,5	14,5
Відпрацьовані акумулятори	120...130	—	—	50	38...42	90...100

За останніми даними в Україні в 2017 році утворено 657193,4 тис. т різних видів відходів I—IV класів небезпеки [11]. З них утилізовано 96057,0 тис. т (14,6 %); спалено 1105,0 тис. т (0,17 %) та видалено у спеціально відведені місця чи об'єкти/полігони та сміттєзвалища

193607,9 тис. т (29,5 %), (табл. 4), [11]. Водночас 366423,5 тис. т утворених відходів, що не підлягали означеному раніше видаленню, утилізації або спалюванню, збільшили загальну кількість накопичених в Україні відходів, яка сягає близько 36 млрд т та складає більше 50 тис. т екологічного навантаження на 1 км² території країни [12]. Утилізація передбачала технічне/технологічне вилучення цінних компонентів з відходів. До цієї категорії також ввійшли відходи, які на сьогодні складовані у техногенних родовищах.

Таблиця 4

Утворення та поводження з відходами I—IV класів небезпеки за категоріями матеріалів у 2017 році [11]

Вид відходів	Утворено, тис. т	Утилізовано, тис. т	Спалено, тис. т	Видалено, тис. т
Використані розчинники	1,2	0,4	0,2	0,0
Відходи кислот, лугів чи солей	213,1	78,9	4,2	102,5
Відпрацьовані оливи	18,0	18,2	1,0	0,2
Хімічні відходи	848,3	9,8	16,0	787,3
Осад промислових стоків	3644,1	609,7	2,4	389,0
Шлами та рідкі відходи очисних споруд	974,6	64,4	0,1	940,5
Відходи від медичної допомоги та біологічні	0,8	0,1	1,4	0,0
Відходи чорних металів	355,2	3041,3	0,1	773,1
Відходи кольорових металів	29,2	5,9	0,0	0,0
Змішані відходи чорних та кольорових металів	9,1	2,1	0,0	0,9
Скляні відходи	34,4	3,4	0,0	0,3
Паперові та картонні відходи	185,0	31,5	0,3	2,9
Гумові відходи	26,5	6,1	0,2	1,1
Пластикові відходи	64,4	13,7	1,0	2,4
Деревні відходи	814,8	57,9	374,3	17,9
Текстильні відходи	21,0	1,1	0,3	0,3
Відходи, що містять поліхлорвініли	0,2	0,0	0,1	—
Непридатне обладнання	16,0	1,0	0,1	0,1
Непридатні транспортні засоби	1,7	0,0	0,0	—
Відходи акумуляторів та батарей	5,7	35,1	0,0	0,0
Відходи тваринного походження та змішані харчові відходи	589,4	311,2	4,1	8,1
Відходи рослинного походження	8678,7	2425,9	414,3	54,5
Тваринні екскременти, сеча та гній	3651,6	2614,0	—	52,7
Побутові та подібні відходи	6605,7	16,6	283,8	6589,9
Змішані та недиференційовані матеріали	10798,2	1459,9	0,9	2834,8
Залишки сортування	62,3	1,6	0,0	17,3
Звичайний осад	513,1	40,6	—	209,8
Мінеральні та змішані відходи будівництва	975,5	387,0	0,0	1109,9
Інші мінеральні відходи	265739,8	68755,2	1,0	138932,8
Відходи згоряння	12901,5	4070,1	0,0	7133,9
Ґрунтові відходи	367,3	80,9	0,0	156,8
Пуста порода від днопоглиблювальних робіт	45028,0	11913,0	0,0	33478,6
Затверділі, стабілізовані або засклянілі відходи: мінеральні відходи, що утворюються після переробки	49,1	0,4	0,1	10,3
Всього	657193,4	366423,5	1105,0	193607,9
	100 %	55,76 %	0,17 %	29,46 %

Незначна частина органічних відходів була спалена (табл. 4), що, вочевидь, пояснюється, насамперед, роботою лише двох сміттєспалювальних заводів в Україні: «Енергія» м. Київ та завод у м. Дніпро. Цей висновок підтверджується і даними, показаними на рис. 2.

Наведені дані вказують на те, що крім холодного рециклінгу/механічної переробки, полімерні відходи в Україні спалюються і не підлягають переробці методами термохімічної деструкції (газифікація, плазма, піроліз) з отриманням синтез-газу та інших органічних речовин, теплової або електричної енергії.

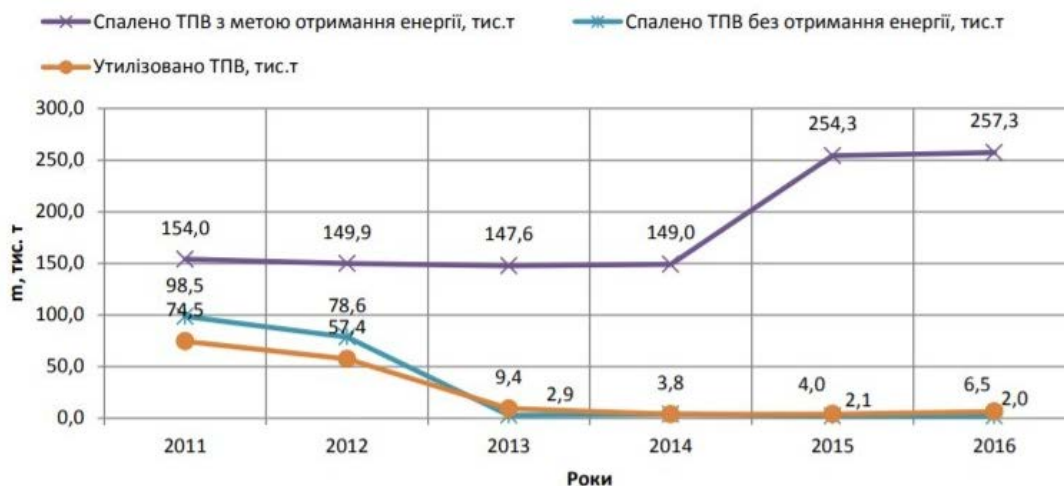


Рис. 2. Динаміка спалювання та утилізації побутових відходів в Україні у 2011—2016 роках [11]

Основні процеси каталітичної термодеструкції органічної сировини

Виключною особливістю явища каталізу є те, що каталізатор прискорює хімічну деструкцію органічних сполук (в нашому випадку це органічні/полімерні речовини або їх суміші з великою молекулярною масою) без додаткової затрати енергії і практично без витрат самого каталізатора, що надає йому надзвичайну спорідненість до здійснення хімічних перетворень в промислових процесах. Такі унікальні можливості каталізу були миттєво використані в середині 1930-х років в нафтопереробній промисловості, що в низці фундаментальних монографій по каталізу сьогодні називають як «Standart Work» [13], [14], були визначені як технічна революція у цій галузі. Сучасні технології переробки сирової нафти є виключно термокаталітичними процесами, зумовленими необхідністю забезпечення глибокої переробки нафти з максимальним виділенням «світлих» нафтопродуктів: бензинової ($T_{\text{кип}}$ до 140 °С), лігроїнової (140...180 °С), керосинової (180...220 °С) та дизельної (220.. 360 °С) фракцій [15]. В табл. 5 наведені найважливіші сучасні термокаталітичні процеси нафтопереробки з використанням різноманітних каталізаторів.

Таблиця 5

Сучасні каталітичні процеси нафтопереробки [16]

Процес	Каталізатор	Умови проведення процесу	
		температура, °С	тиск, МПа
Крекінг	цеолітвісні каталізатори з добавками рідкоземельних елементів Pt, Cr	470...520	0,2...0,3
Риформінг	поліметалічні каталізатори: Pt, Re, Ir, (Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻)/Al ₂ O ₃	470...520	0,8...1,5
Гідроочистка	алюмокобальт-молібденовий, алюмонікель-молібденовий, алюмо-нікель-молібден-силікатний	325...410	3,0...5,0
Гідрокрекінг	цеолітвісні з нанесеними сполуками Ni, Co, Mo і добавками Pt, Pd; WS ₂ / Al ₂ O ₃ ; (Co – Mo)/Al ₂ O ₃	245...465	5,0...15,0
Ізомеризація	Цеоліти; Pt, Pd (Cl ⁻ , F ⁻)/ Al ₂ O ₃	85...495	0,5...4,0

Найбагатотоннажнішим є каталітичний крекінг, за допомогою якого переробляється більше 300 млн т нафти за рік, що вимагає для здійснення цих процесів більше 300 тис. т каталізаторів. Крекінг проводять за температурою 470...520 °С та тиску 0,2...0,3 МПа. Пізніше почали використовувати каталітичний риформінг, використовуючи як каталізатори переважно платину, нанесену на оксид алюмінію Al₂O₃ та оброблену хлористим воднем для збільшення кислотних властивостей. На сьогодні процес проводять за температури 470...520 °С та тиску 1,5...4,0 МПа з використанням

нових поліметалевих каталізаторів. Інші каталізатори з кислотною функцією, насичені платиною або іншими благородними металами, використовують в процесі ізомеризації та риформінгу. Узагальнюючи питання недоліків використання каталізаторів, можна назвати дві основні їх вади: високу собівартість та короткостроковість їх ефективної дії і необхідність їх повторної регенерації. Враховуючи особливості каталітичної термодеструкції полімерних відходів/«твердої нафти», важливішими є питання каталітичної переробки темних нафтопродуктів: гудрону, мазуту, важких паливних залишків і важких дистилатів, які мають велику молекулярну масу і в основному складаються з парафінів C_{20} — C_{50} , нафтенів та ароматичних сполук з температурою кипіння від 163 до 371 °С, однак, даних по селективній переробці таких вузьких фракцій нафти нами не знайдено. Перспективним при цьому виглядає аналіз хімічних перетворень окремих фракцій нафти, що лежать в основі вісбрекінгу, крекінгу та піролізу, як основних процесів переробки сирової нафти, та порівняння їх з такими, що відбуваються під час термічної переробки полімерних відходів (табл. 6).

Таблиця 6

Технологічні параметри процесів термічної переробки нафти

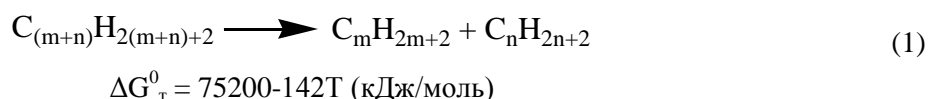
Процес/сировина	Параметри переробки			Продукти переробки	Література
	температура, °С	тиск, МПа	каталізатор		
Вісбрекінг/гудрон, мазут	430...490	1,5...2,5	—	газ: метан, етан; олефіни 25...30 %; котельне паливо	[16]
Каталітичний крекінг/важкі нафтові дистилати та залишки	360...550	1,2...1,6	алюмосилікати; ультрастабільні цеоліти типу Y	пропан-пропіленова і бутан-бутиленова фракції; бензин; газойль; кубові залишки	[18], [19]
Каталітичний піроліз	650...850	3,0...5,0	корунд, аморфні та кристалічні цеоліти, з добавками оксидів лужних металів	етилен, ацетилен	[22]
Низькотемпературний піроліз ПС*/відходи пластмас	350...490	1,1...1,2	—	газ: метан, етан; ситнез-нафта/алкани +олефіни+арени; пірокарбон	[17]

Примітка: ПС* — полімерна сировина.

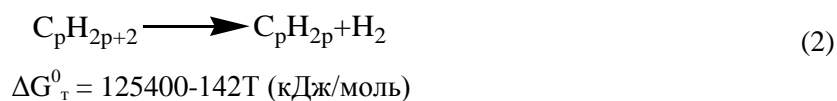
Вісбрекінг є найм'якшою формою термічного розкладання мазутів та гудронів за відносно невисоких температур 430...490 °С та низькому тиску 1,5...2,5 МПа з метою отримання, в основному, товарного котельного палива (до 75 %). При цьому утворюється також невелика кількість світлих нафтопродуктів: з гудрону — 5...20 %, а з мазуту — 16...22 % [16]. Хімізм процесу радикально-ланцюгові, послідовні та послідовно-паралельні реакції органічних речовин, які супроводжують гомолітичним розривом зв'язків $C-C$ та $C-H$ з утворенням радикалів, їх різноманітною рекомбінацією до алканів (метан, етан та інші) та алкенів/олефінів з суттєвим зменшенням молекулярної маси. В подібних умовах таким же чином розкладаються і полімерні матеріали [17].

Каталітичний крекінг — це термодеструкція темних фракцій нафти за температур 360...550 °С та низькому тиску 1,2...1,6 МПа з отриманням високооктанових бензинів, легкого газойлю та сировини для хімічної та нафтохімічної промисловості [20]. При цьому деструкція органічних молекул також проходить з розривом зв'язку $C-C$ та утворенням радикалів. Однак, одночасно з реакціями термодеструкції проходять реакції дегідрування, ізомеризації, конденсації і полімеризації проміжних та вихідних сполук. Тобто, температурний інтервал і наявність каталізатора фактично визначають кінцеві продукти хімічних перетворень. Так, зазначені раніше олефіни (пропан-пропіленова і бутан-бутиленова фракції) стають термодинамічно стабільними лише за температури близько 850 °С:

– при термічному розкладанні



– при дегідруванні



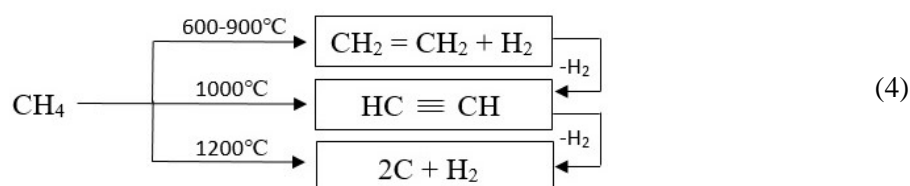
Як відомо, вірогідність проходження реакцій (1), (2) та стабільність утворених продуктів визначається зміною енергії Гіббса [21]

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (3)$$

де ΔH — тепловий ефект реакції, T — температура, ΔS — зміна ентропії.

Якщо реакції деструкції вуглеводневої сировини (1) відбуваються з помітною швидкістю уже за $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, то реакції дегідрування (2) — лише за температури $800\text{...}850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Тобто, можна констатувати, що первинний температурний крекінг відбувається з утворенням суміші алканів та олефінів. Збільшення температури приводить до реакцій дегідрування та утворення олефінів (вторинний крекінг). Використання каталізаторів цього процесу збільшує швидкість реакції та зменшує температуру розглянутих перетворень. Каталізатори крекінга — головним чином цеолітвмісні, зазвичай це мікросферичні частинки розміру $2\text{...}100\text{ }\mu\text{м}$, містять $12\text{...}35\%$ мас. цеоліту типу Y в декатионованій формі з PZE та $35\text{...}50\%$ Al_2O_3 (див. табл. 5) [20].

Каталітичний піроліз — це високотемпературний крекінг ($650\text{...}850\text{ }^{\circ}\text{C}$; $900\text{...}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$), який визначається деструкцією вуглеводнів нафти з утворенням пірогазу та піролізної рідини. Класичний температурний піроліз ($600\text{...}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$), наприклад, насичених вуглеводнів/метану в залежності від температури процесу широко використовується в хімічній промисловості для отримання етилену, ацетилену та інших органічних сполук [22]



Тобто, процес піролізу з підвищенням температури підсилюється з однієї сторони виділенням водню/дегідруванням, а з іншої — утворенням складніших, збагачених карбоном органічних сполук. Подібно поведуться й інші складніші вуглеводні (алкани, циклоалкани, алкени), але у цьому випадку піроліз обов'язково супроводжується деструкцією зв'язку C–C з утворенням численних складніших органічних сполук [23]. В цій самій роботі відмічається, що використання металів-каталізаторів: Ni^0 , Cu^0 , Pt^0 , Fe^0 , меншою мірою їх безводних оксидів, солей і особливо безводного алюмінію(III) хлориду, — дозволяє суттєво знизити температури дегідрування реакцій, показаних на схемі (4). Тому пропускання етилену над відновленим нікелем(IV) уже за температури $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ супроводжується повним його дегідруванням до водню та карбону (4), подальшою взаємодією водню і етилену та утворенням етану. В роботі [22] також відмічається, що за температури $750\text{...}1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ парафінові, олефінові і нафтонові вуглеводні перетворюються в стабільніший етилен або ацетилен. Як гетерогенний каталізатор піролізу використовують корунд, аморфні або кристалічні цеоліти з промотованими добавками: оксидами лужних металів, оксидом індію, метаванадатом калію та ін.

Таким чином, порівнюючи технологічні параметри основних процесів переробки сирової нафти (температура, тиск, каталізатор), (див. табл. 5, 6) та технологічні параметри низькотемпературного піролізу полімерних відходів/«твердої нафти» (табл. 6) можна однозначно стверджувати про безумовну технологічну можливість та економічну доцільність використання каталізаторів для переробки полімерних відходів.

Каталітичний піроліз полімерних відходів. На сьогодні перспективним методом переробки полімерних відходів є низькотемпературний піроліз з використанням каталізаторів, які дозволяють збільшити швидкість деструкції вихідних полімерів та вихід рідких і газоподібних продуктів деструкції з нижчими енергетичними затратами проведення процесу. Удосконалення термічних методів переробки полімерних відходів вимагає пошуку нових каталізаторів, які мають високу активність і дешевизну [24]. При цьому актуальним є термічна переробка підходів поліетилену низького тиску (ПЕНТ) та поліетилену високого тиску (ПЕВТ), як найпоширеніших полімерів в процесі виробництва побутової упаковки.

Термодеструкція полімерних відходів дозволяє ефективно переробляти забруднені та різномірні суміші з мінімальною їх попередньою підготовкою. Важливою особливістю низькотемпературного піролізу ($< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) є те, що отриманий висококалорійний газ (метан, етан, інші органічні складові) не потребує додаткового очищення як промисловий продукт і може використовуватись в газових двигунах, в паротурбінних установках для виробництва електроенергії або в промислових та муніципальних котельнях для обігріву води [5]. Теплотворна здатність таких газів в залежності від вихідної сировини складає $22\text{...}30\text{ МДж/м}^3$. Стійкість до термічної деструкції у поліолефінів різна і зменшується у такій послідовності: ПЕНТ > ПЕВТ > ПП. Встановлено, що менш кристалічні і розгалуженіші полімери є менш стабільними при термодеструкції [25]—[27]. Основні піролізні

промислові установки використовували такі технологічні підходи: ротаційного барабану (PYROPLEQ); циркулюючого киплячого шару (AKZO); розплавленої печі (NRC); ротаційного барабану (технологія ConTherm); обертового барабану (піроліз PKA); розплавленої печі (PYROMELT); циркулюючого псевдозрідженого шару (BP); піч (BASF) та циркулюючого киплячого шару (NKT) [28], [29].

Каталітичний піроліз полімерних відходів/олефінів проведено у низці лабораторій з використанням кислотних каталізаторів на основі цеолітів [30], [31]. При цьому досліджено значну кількість різноманітних модельних каталізаторів, включаючи аморфний кремнезем — глинозем, цеоліти Y, морденит та ZSM-5, сімейство мезопористих матеріалів MCM-41 [36], [37], а також силіцій-алюмофосфатні молекулярні сита [38], [39]. Каталітичну активність тісно пов'язують з кількістю кислих ділянок, розміром пор, а також формою каталізатора [40], [41]. Силіцій-алюмофосфатні (SAPO) молекулярні сита є важливим класом адсорбентів і каталітичних матеріалів, що утворюються введенням кремнію в його алюмофосфатну структуру. SAPO з середнім розміром пор розглядають як ефективний каталізатор термодеструкції полімерів, завдяки наявності у його структурі кислих ділянок [42], [43]. Застосування BaCO_3 , як каталізатора при термодеструкції відходів ПНД/ПЕНТ, описано в роботі [44]. Каталізатори низькотемпературного піролізу полімерних відходів з класу цеолітів та мезопористих матеріалів (HY, HZSM-5, H або MCM-41) мають селективну пористу поверхню, яка дезактивується осадженням на ній коксу [45], [46]. Крім того, необхідно зазначити, що мікропористі цеоліти є кислотними каталізаторами та мають дуже високу термостабільність. При цьому каталізатори на цеолітній основі типу HZSM-5 мають високу селективність та сприяють при термолізі утворенню вихідних мономерів/олефінів, тоді як каталізатори типу H і HY забезпечують максимальний вихід середніх дистилатів [42].

Висновки

1. Проведений аналіз виробництва та переробки полімерних відходів в Україні вказує на те, що механічний рециклінг та часткове спалювання є головними методами їх утилізації, тоді як використання цього цінного джерела відновлювальної енергетики методами термічного розкладання (газифікація, плазма, піроліз) з отриманням синтез-газу, інших органічних речовин та теплової або електричної енергії практично відсутні.

2. Термодеструктивні методи переробки полімерних відходів/«твердої нафти» в першому наближенні можна розглядати як подібні процеси, що мають місце під час термічної переробки окремих фракцій сирової нафти/гудрон, мазут, тяжкі нафтові дистилати класичними методами (вісбрекінг, каталітичний крекінг і піроліз), що дозволяє ефективно використовувати фундаментальні теоретичні розробки та вагомні практичні досягнення, накопичені у цій прикладній галузі.

3. Показана перспективність комплексного рішення технологічних, економічних та екологічних питань переробки полімерних відходів методом низькотемпературного піролізу з активним залученням природних та синтетичних каталізаторів, що суттєво зменшують час та температуру термодеструктивних процесів.

Подяка. Автори висловлюють подяку ПрАТ «ПлазмаТек» (м. Вінниця) за надану практичну допомогу під час роботи та підготовки до опублікування цієї статті.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] BP Statistical Review of World Energy 2017. [Electronic resource]. Available: <https://www.connaissancedesenergies.org/sites/default/files/pdf-actualites/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf>.
- [2] Key World Energy Statistics: International Energy Agency. OECD/IEA, 2017. [Electronic resource]. Available: <http://svenskvindenergi.org/wp-content/uploads/2017/12/KeyWorld2017.pdf>.
- [3] М. И. Дли, А. А. Балябина, Н. В. Дроздова, «Водородная энергетика и перспективы ее развития», *Альтернативная энергетика и экология (ISJAE)*, № 22, с. 37-41, 2015. <https://doi.org/10.15518/isjaee.2015.22.004>.
- [4] Б. В. Коріненко, О. С. Худоярова, К. Ю. Гура, А. П. Ранський, «Циркулярна економіка та термохімічна конверсія твердих відходів», *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 4, с. 7-19, 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-157-4-7-19>.
- [5] S. Dimitris Achilias et al., "Recent Advances in the chemical Recycling of Polymers (PP, PS, LDPE, HDPE, PVC, PC, Nylon, PMMA)," *Saloniki: In Tech*, 2021, 406 p.
- [6] Новости «Эко-Согласия» по химической безопасности IPEN/«Эко-Согласия» Координационный центр IPEN в ВЕКЦА. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://www.facebook.com/EcoAccord/>.
- [7] А. В. Волкова, «Рынок крупнотоннажных полимеров–2020», *Высшая школа экономики*, 2020, 74 с.

- [8] «*Эко-Согласие*»: за здоровую окружающую среду и устойчивое развитие. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.facebook.com/ЕсоAccord>.
- [9] О. В. Пиріков, і В. Н. Ардатыев, «Огляд сучасних тенденцій використання полімерів у пакувальній галузі», *Науковий вісник Полтавського університету споживчої кооперації України*, № 1 (37), с. 31-36, 2009.
- [10] В. С. Міщенко, і Г. П. Виговська, *Організаційно-економічний механізм поводження з відходами в Україні та шляхи його вдосконалення*. Київ, Україна: Наукова думка, 2009, 294 с.
- [11] Н. П. Попович, «Екологічно безпечний збір, транспортування та знешкодження твердих побутових відходів.» дис. канд. техн. наук, спец. 21.06.01 «Екологічна безпека». Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2019.
- [12] Кабінет Міністрів України, *Розпорядження № 22-р, від 3 січня 2013 р «Про схвалення Концепції Загальнодержавної програми поводження з відходами на 2013 – 2020 роки».*
- [13] Райдил и Тэйлор, *Катализ в теории и практике*. Л.: Госхимтехиздат, 1933, 415 с.
- [14] П. Сабатье, *Катализ в органической химии*. Л.: Госхимтехиздат, 1932, 418 с.
- [15] С. Н. Обрядчиков, *Технология нефти*, Д. И. Орочко, Ред. М.–Л.: Госхимтехиздат, Ч. 2, 1952, 405 с.
- [16] С. М. Ткачев, «Технология переработки нефти и газа. Процессы углубленной переработки нефти и нефтяных фракций», *Курс лекций*, Новополюцк, РФ: ПГУ, 2006, 345с.
- [17] Б. В. Коріненко, О. С. Худоярова, М. В. Хутько, і А. П. Ранський, «Особливості термодеструкції вторинної полімерної сировини.» *Вісник Вінницького політехнічного ін-ту*, № 1, с. 29-35, 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-154-1-29-36>.
- [18] Б. В. Войцеховський, і А. Корма, *Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика*, пер. с англ., Н. С. Печуро, Ред. М.: Химия, 1990, 152 с.
- [19] Ю. С. Коган, и М. Я Конь, *Переработка остаточного сырья на установках каталитического крекинга зарубежом*. М.: ЦНИИТ Энефтехим, Сер. Переработка нефти, 1988, 75 с.
- [20] *Химическая энциклопедия. Даф-МЕД*. М: Советская энциклопедия, Т. 2, 1990, с. 674-693.
- [21] *Физическая химия*. Теоретическое и практическое руководство, Б. П. Никольський, Ред. Л: Химия, 1987, 880 с.
- [22] *Химическая энциклопедия*. М.: Большая Российская энциклопедия, т. 3, 1992, с. 1058-1066.
- [23] P. Sabatier, «Die Kataluse in der organischen chemie». *Akademische Verlags gesellschaft M.B.H.*, Leipzig, 1927, 418 p.
- [24] Ю. Ю. Косивцев, «Низкотемпературный каталитический пиролиз органического сырья.» дис. д-ра техн. наук, спец. 05.17.04 «Технология органических веществ». Тверской государственный технический университет, М., РФ, 2011.
- [25] D. S. Achilias, A. Giannoulis, and G. Z. Parageorgiou, “Recycling of polymers from plastic packaging materials using the dissolution/ reprecipitation technique,” *Polym. Bull.*, no. 63(3), pp. 449-465, 2009.
- [26] D. S. Achilias, E. V. Antonakou, C. Roupakias, P. Megalokonomos, and A.A. Lappas, “Recycling techniques of polyolefins from plastic wastes,” *Global NEST Journal*, no. 10(1), pp. 114-122, 2008.
- [27] D. S. Achilias, C. Roupakias, P. Megalokonomosa, A. A. Lappas, and E. V. Antonakou, “Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP),” *J. Hazard Mater*, no. 149, pp. 536-542, 2007.
- [28] S. M. Al-Salem, and P. Lettieri, *Chemical engineering research and design*, no. 88, pp. 1599-1606, 2010.
- [29] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, and J. Baeyens, “Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW),” *A review. Waste Management*, no. 29, pp. 2625–2643, 2009.
- [30] A. Marcilla, M. I. Beltran, F. Hernandez, and R. Navarro, *Appl. Catal. A: Gen.*, no. 278, pp. 37-43, 2004.
- [31] A. Marcilla, M. Beltran and J.A. Conesa, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, no. 58, pp. 117, 2001.
- [32] Y.-H. Seo, K.-H. Lee, and D.-H. Shin, “Investigation of catalytic degradation of highdensity polyethylene by hydrocarbon group type analysis,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, no. 70(2), pp. 383-398, 2003.
- [33] R. Van Grieken, D. P. Serrano, J. Aguado, R. Garcia and C. Rojo, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, no. 58, p. 127, 2001.
- [34] N. S. Akpanudoh, K. Gobin and G. Manos, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, no. 235, p. 67, 2005.
- [35] S. C. Cardona and A. Corma, *Catal. Today*, no. 75, p. 239, 2002.
- [36] A. Marcilla, A. Gómez, A. Reyes-Laberta and A. Giner, *Polym. Degrad. Stab*, no. 80, pp. 233-240, 2003.
- [37] A. Marcilla, A. Gómez, A. N. García and M. M. Olaya, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, no. 64, pp. 85-101, 2002.
- [38] A. S. Araujo, V. J. Fernandes Jr. and G. J. T. Fernandes, *Thermochim. Acta*, no. 392, pp. 55-61, 2002.
- [39] G. J. T. Fernandes, V. J. Fernandes Jr. and A. S. Araujo, *Catal. Today*, no. 75, pp. 233-238, 2002.
- [40] H.-J. Park, et al. “Pyrolysis of polypropylene over mesoporous MCM-48 material,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, no. 69, pp. 1125-1128, 2008.
- [41] D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, J. M. Rodriguez, L. Morselli and R. Orsi, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, no. 68-69, pp. 481-494, 2003.
- [42] G. Elordi, M. Olazar, G. Lopez, M. Amutio, M. Artetxe, R. Aguado, and J. Bilbao, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, no. 85, pp. 345-351, 2009.
- [43] R. Singhal, C. Singhal, and S. Upadhyayula, *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*, no. 89, pp. 313-317, 2010.
- [44] Jan M. Rasul, Jasmin Shah, and Hussain Gulab, *Fuel Processing Technology*, no. 91, pp. 1428-1437, 2010.
- [45] J. Huang, Y. Jiang, V. R. R. Marthala, A. Bressel, J. Frey, and M. Hunger, *J. Catal.*, no. 263, pp. 277-283, 2009.
- [46] A. Marcilla, M. I. Beltran, A. Gomez-Siurana, R. Navarro, and F. Valdes, *Appl. Catal. A: Gen.*, no. 328, pp. 124-131, 2007.

Коріненко Богдан Валерійович — аспірант кафедри хімії та хімічної технології, e-mail: b.korinenko.b@gmail.com ;

Ранський Анатолій Петрович — д-р хім. наук, професор, завідувач кафедри хімії та хімічної технології, e-mail: ranskiy@gmail.com .

Вінницький національний технічний університет, Вінниця;

Худоярова Ольга Степанівна — канд. техн. наук, старший викладач кафедри хімії та методики навчання хімії, e-mail: helgakhudoyarova@gmail.com .

Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського, Вінниця

B. V. Korinenko¹
A. P. Ranskiy¹
O. S. Khudoyarova²

Catalysis of Low Temperature Pyrolysis of Polymeric Waste

¹Vinnytsia National Technical University;

²Vinnytsia Mykhailo Kotsiubynskiy State Pedagogical University

The modern market of production and processing of polymeric waste based on polyolefins (LDPE, LENT, LPE, PP) and also other polymers of PET, PVC has been considered and analyzed. It was shown that in Ukraine the main method of polymer waste processing is mechanical recycling and only a small part is subject to incineration as a part of solid household waste with utilization of thermal energy and its conversion into electric energy. In the EU, the total recycling of plastic waste reaches 57...85 %. In addition, it should be noted that in Ukraine plastic waste is practically not processed by low-temperature pyrolysis to obtain renewable energy sources (gas component, synthesis oil, pyrocarbon). The main processes of thermal and thermocatalytic processing of organic raw materials, namely visbreaking (430...490 °C), catalytic cracking (360...550 °C) and catalytic pyrolysis (650...850 °C) using various catalysts: aluminosilicate ultrafine zeolites of type Y; natural amorphous and crystalline zeolites with the addition of alkali metal oxides; various metal catalysts: Ni⁰, Cu⁰, Pt⁰, Fe⁰, their oxide forms and salts, which can significantly reduce the temperature of destruction of the polymer matrix and increase the yield of synthesis oil or gas component were considered and analyzed. It was shown that in terms of process chemistry and technological parameters low-temperature pyrolysis of polymer waste, in the first approximation, can be considered as thermocatalytic processing of individual oil fractions (tar, fuel oil, heavy oil distillates and residues) using cracking processes (470...520 °C), reforming (470...520 °C), hydrocracking (245...465 °C). This important generalization, in fact, is the theoretical basis for active and effective study of various catalysts and catalytic processes in the pyrolysis processing of plastic waste. Prospects, as well as high technological, economic and environmental efficiency of the proposed direction of research of catalytic low-temperature pyrolysis of processing of mixtures of plastic waste were confirmed by the data of numerous literature references.

Keywords: polymer waste, catalysis, low-temperature pyrolysis, zeolites, thermal destruction, ecology.

Korinenko Bohdan V. — Post-Graduate Student of the Chair of Chemistry and Chemical Technology, e-mail: b.korinenko.b@gmail.com ;

Ranskiy Anatolii P. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Head of the Chair of Chemistry and Chemical Technology, e-mail: ranskiy@gmail.com ;

Khudoyarova Olha S. — Cand. Sc. (Eng.), Senior Lecturer of the Chair of Chemistry and Methods of Chemistry Teaching, e-mail: helgakhudoyarova@gmail.com

Б. В. Кориненко¹
А. П. Ранский¹
О. С. Худоярова²

Катализ низкотемпературного пиролиза полимерных отходов

¹Винницкий национальный технический университет;

²Винницкий государственный педагогический университет имени Михаила Коцюбинского

Рассмотрены и проанализированы современный рынок производства и переработки полимерных отходов на основе полиолефинов (ПЭВД, ПЭНД, ЛПЭ, ЧП), а также других полимеров ПЭТФ, ПВХ. Показано, что в Украине основным методом переработки полимерных отходов является механический рециклинг и лишь незначительная часть подлежит сжиганию в составе твердых бытовых отходов с утилизацией тепловой энергии и ее конверсией в электрическую энергию. В странах ЕС общий объем переработки пластических отходов достигает 57...85 %. Кроме того, необходимо отметить, что в Украине пластические отходы практически не перерабатываются методом низкотемпературного пиролиза с получением возобновляемых источников энергии (газовая составляющая, синтез-нефть, пирокарбон). В работе рассмотрены и проанализированы основные процессы термической и термокаталитической переработки органического сырья, а именно висбрекинг (430...490 °С), каталитический крекинг (360...550 °С) и каталитический пиролиз (650...850 °С) с использованием различных катализаторов: алюмосиликатных ультрадисперсных цеолитов типа Y; природных аморфных и кристаллических цеолитов с добавками оксидов щелочных металлов; различных металлов-катализаторов: Ni⁰, Cu⁰, Pt⁰, Fe⁰, их оксидных форм и солей, позволяет существенно снизить температуру деструкции полимерной матрицы и увеличить выход синтез-нефти или газовой составляющей. Показано, что по химизму процесса и технологическим параметрам низкотемпературный пиролиз полимерных отходов, в первом приближении можно рассматривать как термокаталитическую переработку отдельных фракций нефти (гудрон, мазут, тяжелые нефтяные дистилляты и остатки) с использованием процессов крекинга (470...520 °С), риформинга (470...520 °С), гидрокрекинга (245...465 °С). Это важное обобщение, по сути, является теоретической основой активного и эффективного исследования различных катализаторов и каталитических процессов при пиролизной переработке пластических отходов. Перспективность, а также высокая технологическая, экономическая и экологическая эффективность предложенного направления исследований каталитического низкотемпературного пиролиза переработки смесей пластических отходов подтверждается данными из многочисленных литературных источников.

Ключевые слова: полимерные отходы, катализ, низкотемпературный пиролиз, цеолиты, термодеструкция, экология.

Кориненко Богдан Валерьевич — аспирант кафедры химии и химической технологии, e-mail: b.korinenko.b@gmail.com ;

Ранский Анатолий Петрович — д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии, e-mail: ranskiy@gmail.com ;

Худоярова Ольга Степановна — канд. техн. наук, старший преподаватель кафедры химии и методики обучения химии, e-mail: helgakhudoyarova@gmail.com