

Р. В. Коріненко
А. П. Ранський
О. А. Гордієнко
А. О. Кропив'янська

ВИКОРИСТАННЯ КАТАЛІТИЧНОГО ПІРОЛІЗУ ПРИ ПЕРЕРОБЦІ СУМІШЕВИХ ПОЛІМЕРНИХ ВІДХОДІВ

Вінницький національний технічний університет

Анотація

Досліджено та проаналізовано сучасний ринок виробництва пластику та утилізації полімерних відходів. Встановлено, що в країнах ЄС загальний обсяг переробки пластикових відходів сягає ~57–85%, а у нашій державі цей показник надзвичайно низький. Основними методами утилізації в Україні на сьогодні є механічний рециклінг та часткове спалювання. Крім того, слід зазначити, що такий перспективний метод як низькотемпературний піроліз та каталіз практично не застосовуються. В роботі розглянуто та проаналізовано каталізатори на основі природних мінералів. Науково доведено та підтверджено ефективність використання таких каталізаторів при каталітичному низькотемпературному піролізу.

Ключові слова: каталізатор, низькотемпературний піроліз, термодеструкція, полімери.

Abstract

The modern market of plastic production and polymer waste disposal has been studied and analyzed. It has been established that in EU countries the total volume of plastic waste processing reaches ~57-85%, and in our country this indicator is extremely low. The main disposal methods in Ukraine today are mechanical recycling and partial incineration. In addition, it should be noted that such promising methods as low-temperature pyrolysis and catalysis are practically not used. Catalysts based on natural minerals has been considered and analyzed in the work. The effectiveness of using such catalysts in catalytic low-temperature pyrolysis has been scientifically proven and confirmed.

Keywords: catalyst, low-temperature pyrolysis, thermal destruction, polymers.

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, використання енергії холодного ядерного синтезу.

Між тим, у світі накопичилась величезна кількість полімерних відходів, які умовно можна позначити як «тверду нафту», що підлягає термохімічній переробці [3].

Результати досліджень

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. При цьому груповий хімічний склад сумішевих полімерних відходів (ПЕ, ПП, ПС) значно впливає на вихід і товарну якість кінцевої продукції. У більшості зразків піролізної рідини термодеструкції відходів полімерів (300–490 °С) груповий склад вуглеводнів коливається в досить широких межах: парафінових – 15–65%, ароматичних – 15–35% та насичених циклічних вуглеводнів – 5–10%. Найкращими полімерними відходами для каталітичного низькотемпературного піролізу є відходи ПЕ, ПП, ПС з, переважно, насиченими карбон–карбонними зв'язками або наявними ароматичними фрагментами. Небажаним є використання сумішевих відходів полімерів до складу яких входять галогени фтору, хлору та бром (ПВХ, ПЕТФ)

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. При цьому актуальним є термічна переробка підходів поліетилену високої щільності (ПЕВЩ) та поліетилену низької щільності (ПЕНЩ), 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 [4]. Теплотворна здатність таких газів в залежності від вихідної сировини складає 22...30 МДж/м³. Стійкість до термічної деструкції у поліолефінів різна і зменшується у такій послідовності: ПЕВЩ > ПЕНЩ > ПП. Встановлено, що менш кристалічні і розгалуженіші полімери є менш стабільними при термодеструкції [5]. 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 РКА); розплавленої печі (PYROMELT); циркулюючого псевдозрідженого шару (BP); піч (BASF) та циркулюючого киплячого шару (NKT) [6].

Каталітичний піроліз полімерних відходів/олефінів проведено у низці лабораторій з використанням кислотних каталізаторів на основі цеолітів [7]. При цьому досліджено значну кількість різноманітних модельних каталізаторів, включаючи аморфний кремнезем — глинозем, цеоліти Y, морденит та ZSM-5, сімейство мезопористих матеріалів MCM-41 [8], а також силіцій-алюмофосфатні молекулярні сита [9]. Каталітичну активність тісно пов'язують з кількістю кислих ділянок, розміром пор, а також формою каталізатора [10]. 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 [11]. Застосування ВаСО₃, як каталізатора при термодеструкції відходів ПНД/ПЕВЩ, описано в роботі [12]. 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 [13]. 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 [11].

Однак, використання каталізаторів у процесах піролізної переробки полімерних відходів пов'язана із вирішенням ряду важливих проблем. Перш за все, це їх ціна/економічна доцільність використання та практична непридатність до повторної регенерації. Питання каталітичної активності, селективності, економічної доцільності та можливого їх практичного використання були предметом наших наукових досліджень.

Висновки

1. Встановлено, що основні методи переробки полімерних відходів в Україні є механічний рециклінг та часткове спалювання.
2. Експериментально доведено та науково обгрунтовано найбільш перспективні полімерні відходи.
3. Проаналізовано каталізатори на основі природних мінералів та доведено їх доцільність використання при низькотемпературному піролізу.
4. Запропоновано низку сфер подальшого застосування кінцевих продуктів термодеструкції полімерних матеріалів на основі поліолефінів.

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. Б.В. Коріненко, О.С. Худоярова, К.Ю. Гура, та А.П. Ранський, «Циркулярна економіка та термохімічна конверсія твердих відходів.» *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, No 4, с. 7-19, 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-157-4-7-19>.

4. 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. <http://dx.doi.org/10.5772/33457>.

5. D. S. Achilias, A. Giannoulis, and G. Z. Papageorgiou, “Recycling of polymers from plastic packaging materials using the dissolution/ reprecipitation technique,” *Polymer Bulletin*, no. 63(3), pp. 449-465, 2009. <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-009-0104-5>.

6. M. Al-Salem, and P. Lettieri, “Kinetic study of high density polyethylene (HDPE) pyrolysis,” *Chemical engineering research and design*, no. 88, pp. 1599-1606, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.03.012>.

7. A. Marcilla, M. I. Beltran, F. Hernandez, and R. Navarro, “HZSM5 and HUSY deactivation during the catalytic pyrolysis of polyethylene,” *Applied Catalysis A: General*, no. 278, pp. 37-43, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.023>.

8. A. Marcilla, A. Gómez, A. N. García and M. M. Olaya, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, no. 64, pp. 85-101, 2002.

9. G. J. T. Fernandes, V. J. Fernandes Jr. and A. S. Araujo, *Catal. Today*, no. 75, pp. 233-238, 2002.

10. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jpms.2007.10.083>.

11. G. Elordi, M. Olazar, G. Lopez, M. Amutio, M. Artetxe, R. Aguado, and J. Bilbao, J. “Catalytic pyrolysis of HDPE in continuous mode over zeolite catalysts in a conical spouted bed reactor,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, no. 85, pp. 345-351, 2009.

12. Jan M. Rasul, Jasmin Shah, and Hussain Gulab, “Catalytic degradation of waste high-density polyethylene into fuel products using BaCO₃ as a catalyst,” *Fuel Processing Technology*, no. 91, pp. 1428-1437, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.017>.

13. J. Huang, Y. Jiang, V. R. R. Marthala, A. Bressel, J. Frey, and M. Hunger, “Effect of pore size and acidity on the coke formation during ethylbenzene conversion on zeolite catalysts,” *Journal of Catalysis*, no. 263, pp. 277-283, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.02.019>.

Коріненко Роксолана В'ячеславівна – аспірантка кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, e-mail: naydichroksolana2017@gmail.com

Ранський Анатолій Петрович – доктор хім. наук, професор, професор кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця

Гордієнко Ольга Анатоліївна – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця

Кропив`янська Анастасія Олександрівна – студ. групи ХТ-236, факультет будівництва, цивільної та екологічної інженерії, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця

Roksolana V. Korinenko – Postgraduate of the Department of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, e-mail: naydichroksolana2017@gmail.com

Anatoliy P. Ranskiy – Dr. Sc. (Chem.), Professor, Professor of the Department of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia

Olga A. Gordienko – Ph.D., Docent, Associate Professor of the Department of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia

Anastasiya O. Kropyv`yans'ka – student, Faculty of Civil Engineering, Civil and Ecological Engineering, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia