



Матеріали XXV Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство»
пам'яті д-ра Дмитра СТЕФАНІШИНА
(12 червня 2025 р., м. Київ, Україна)

Proceedings of the XXV International Science Conference
«Ecology. Human. Society»
dedicated to the memory of Dr. Dmytro STEFANYSHYN
(June 12 2025, Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS2710-3315.2025.330388>

КАТАЛІТИЧНИЙ ШВИДКИЙ ПІРОЛІЗ ВІДХОДІВ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Олена ІВАНЕНКО¹, Богдан КОРІНЕНКО², Ігор БИЧКО³,
Кароліна ВОЙТЕНКО¹, Артем МАРТИНЮК¹

¹Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського
Берестейський проспект, 37, Київ, 03056, Україна

²Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України
вулиця Академіка Кухаря, 1, Київ, 02000, Україна

³Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського
проспект Науки, 31, Київ, 03028, Україна
e-mail: korzhenevskayakarolina@gmail.com

Анотація

Показана та обґрунтована доцільність переробки полімерних відходів, зокрема поліетилену високої щільності (ПЕВЩ), методом каталітичного піролізу з метою отримання альтернативних джерел енергії: синтез-нафти, піролізних газів та пірокарбону. Досліджена термодеструкція відходів ПЕВЩ на установці періодичної дії за відсутності кисню повітря із застосуванням каталізаторів (Ni/MgO, Fe₂O₃, Ni/CaO, Fe₃O₄, H₂, аскарит) та без них. Встановлено, що проведення каталітичного піролізу в температурному діапазоні 450 °C сприяє підвищенню виходу рідких вуглеводнів, зокрема синтез-нафти, а також покращенню якісного складу отриманих фракцій. Визначено, що застосування каталізаторів сприяє зменшенню вмісту твердого залишку та підвищенню виходу газової суміші.

Ключові слова: поліетилен високої щільності, піроліз, каталізатори, піролізна рідина, пірокарбон.

ПЕВЩ є хімічно інертним матеріалом, що забезпечує його тривалий термін експлуатації, але водночас створює серйозну проблему, коли мова йде про його переробку. Він майже не піддається біологічному розкладу. У природних умовах його деградація може тривати від 100 до 500 років, залежно від умов середовища (температура, вологість, вплив ультрафіолету). Це означає, що більшість виробів з ПЕВЩ, які були вироблені десятки років тому, все ще перебувають на сміттєзвалищах або в океані.

Каталітичний піроліз є вдосконалим підходом, який передбачає використання каталізаторів для зниження температури процесу, підвищення виходу рідких вуглеводнів і покращення якості кінцевих продуктів. Вплив каталізаторів на механізм розкладу ПЕВЩ має вирішальне значення, оскільки дозволяє контролювати розподіл отриманих фракцій та мінімізувати утворення небажаних побічних речовин [1].

Піроліз поліетилену високої щільності (ПЕВЩ) може відбуватися у двох основних режимах: звичайному (повільному) та швидкому. Основна різниця між ними полягає в швидкості нагріву, температурному режимі, виході продуктів та їх складі.

Звичайний піроліз, що відбувається при температурі 600-800 °С, здатен скоротити час реакції, але кінцевими продуктами його проведення є газоподібні речовини та більш легкі вуглеводні, при цьому вихід газу зростає з підвищенням температури. Порівняно низькотемпературний піроліз при температурі 400-500 °С, при якому витрачається менше енергії, забезпечує переважно маслянистий матеріал в якості кінцевого продукту проведення процесу (рис. 1).

При термічному розкладанні полімерів одночасно протікають два типи реакцій. Перша є випадковим розривом хімічних зв'язків, що призводить до зміни молекулярної маси і відновлення структури полімеру.

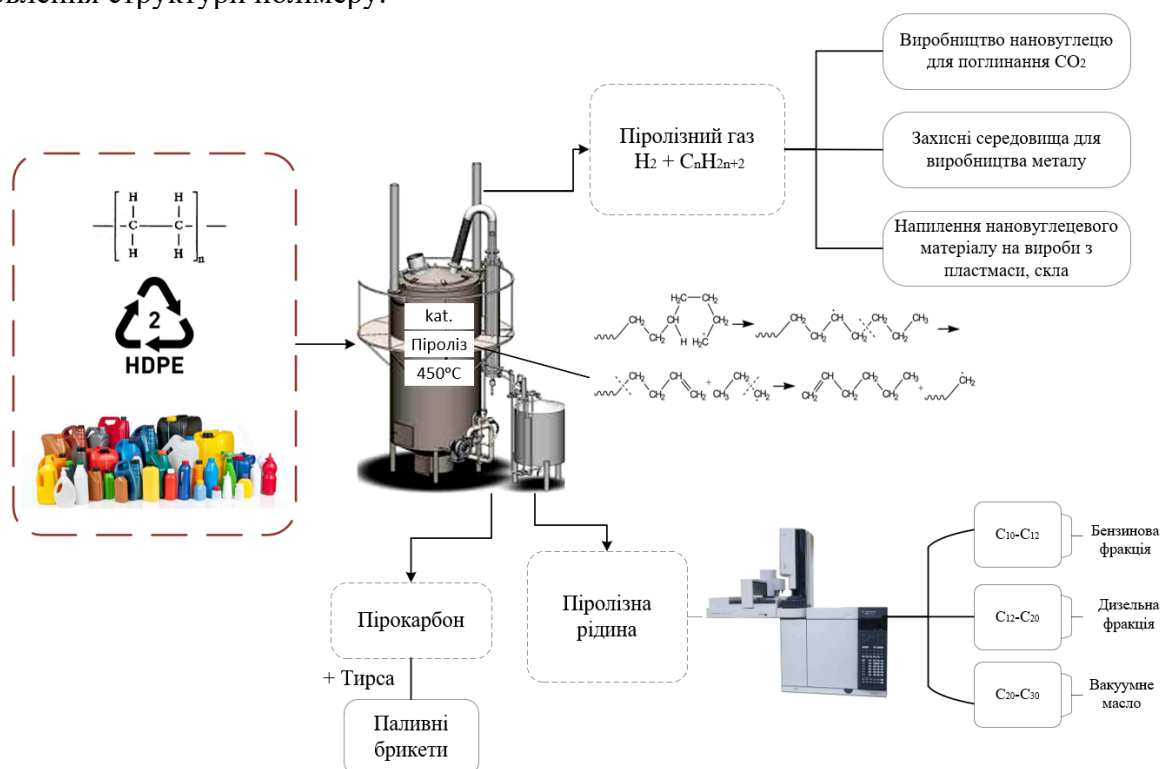


Рис.1. *Переробка і подальше використання продуктів переробки поліетилену високої щільності*

Друга реакція пов'язана з розривом подвійних вуглецевих зв'язків, що призводить до утворення летких сполук. Аналіз складу та продуктів піролізу дозволяє зрозуміти механізми термічного розпаду полімерів.

Розкладання полімерів може відбуватися двома шляхами: механізм розриву ланцюга на кінцях молекули або випадкового розпаду всередині полімерної структури. У разі розкладання на кінцях ланцюга відбувається послідовне вивільнення мономерних ланок, що також називають деполімеризацією. Цей процес протікає за вільнорадикальним механізмом і є зворотним етапом полімеризації.

За такого типу розкладання молекулярна маса полімеру поступово зменшується, а основним продуктом реакції є мономери. Даний механізм можливий, якщо основні зв'язки у

полімері слабші, ніж зв'язки бічних груп. Він спостерігається тільки у полімерних молекулах, що мають активні кінцеві групи, такі як вільні радикали, катіони або аніони.

Швидкий піроліз представляє собою термічний розклад органічних сполук за відсутності кисню, що відбувається при температурах 400–600 °С за доволі короткий проміжок часу. При цьому процесі полімерні ланцюги розпадаються, утворюючи газоподібні (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 тощо), рідкі продукти (піролізне масло) і тверді залишки, серед яких знаходиться пірокарбон, який складається з елементарного вуглецю та мінеральних домішок (рис. 1).

Особливістю процесу є формування пірокарбону – твердої вуглецевої речовини, яка утворюється внаслідок неповного розкладу органічних полімерів та подальшої полімеризації вуглецевих радикалів. Каталізатори (Ni/MgO , Ni/CaO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Аскарит, H_2Y) відіграють важливу роль у регулюванні процесу розкладу та сприяють прискоренню реакцій утворення пірокарбону. Каталізатор – це речовина, яка вступає в хімічну реакцію та виходить з неї без змін, збільшуючи ймовірність цієї реакції. Каталізатор утворює нестабільний комплекс з реагентами, який на наступному етапі розпадається на необхідні продукти та каталізатор. Енергія активації цих процесів нижча, ніж енергія активації некаталітичних реакцій. Зниження енергії активації дозволяє проводити реакції в більш м'яких умовах, наприклад, при більш низьких температурах або при нормальному (атмосферному) тиску. Каталіз не зміщує рівноваги реакції, а лише прискорює її встановлення [2, 3].

Найефективніший каталізатор Аскарит, який завдяки найвищій температурі реактора забезпечує високий вихід рідини та високу стабільність. Найменш ефективний каталізатор є ПЕВІЦ + H_2Y через помірні температури та стабільність, що призводять до середнього виходу рідини, а також при відсутності використання каталізаторів процес відбувається повільно і неефективно, рекомендується використовувати каталізатори при виборі методу термічного розщеплення ПЕВІЦ, а саме високотемпературному піролізі. ПЕВІЦ + Fe_2O_3 , ПЕВІЦ + Ni/CaO та ПЕВІЦ + Ni/MgO демонструють високий вихід рідини (рис. 2, 3).

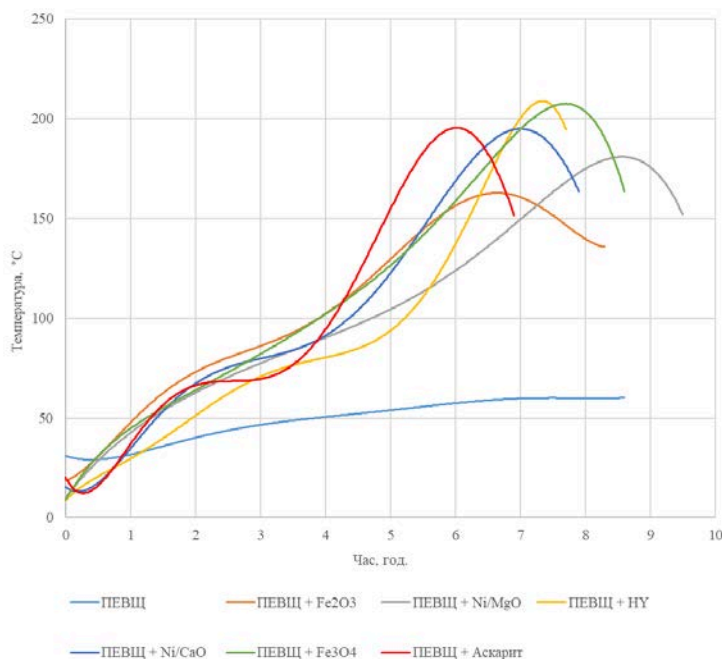


Рис. 2. Залежність температури пари від часу піролізу ПЕВІЦ з використанням різних каталізаторів

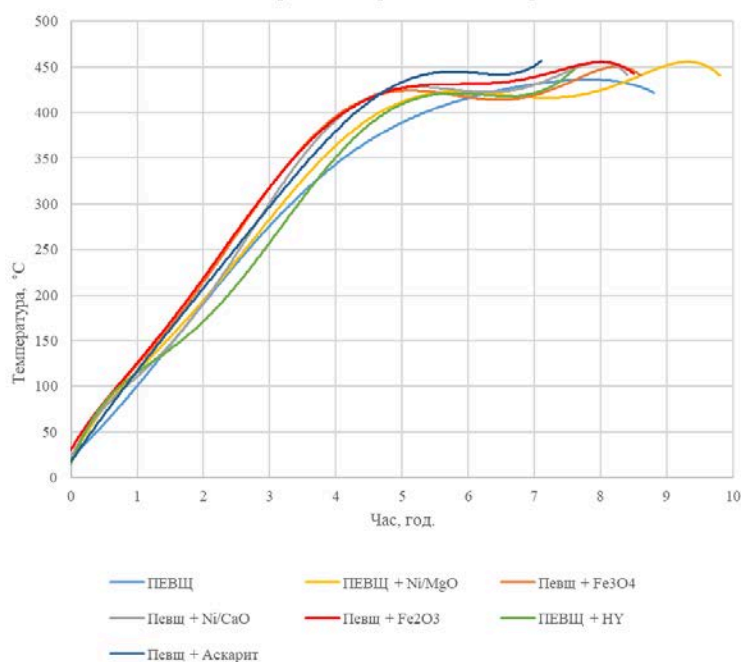


Рис. 3. Залежність температури реактора від часу піролізу ПЕВЩ з використанням різних каталізаторів

Коли температура реактора досягає 350–450 °С, починається руйнування полімерного ланцюга ПЕВЩ – розрив хімічних зв'язків С–С у полімерному ланцюзі та розпад на низькомолекулярні фрагменти, переважно на алкани, алкени та ароматичні сполуки. Відбувається утворення вільних радикалів – активних частинок, які можуть вступати в подальші реакції.

При досягненні температури 500–600 °С відбувається дегідрогенізація – видалення водню з органічних залишків, особливо цей процес прискорюється за допомогою використання металевих каталізаторів, формування стабільних циклічних структур і в кінцевому результаті – утворення твердого пірокарбону. Каталізатори Fe₃O₄, Fe₂O₃ сприяють утворенню організованих вуглецевих наноструктур (нанотрубок, нанопібрил). Отриманий пірокарбон має високий вміст вуглецю (>80 %), пористу структуру, високу термічну та хімічну стійкість, електропровідність.

Каталітичний піроліз поліетилену високої щільності (ПЕВЩ) є перспективним методом переробки, що дозволяє ефективно перетворювати його на рідкі та газоподібні вуглеводні, а також утворювати пірокарбон з високим вмістом вуглецю. Використання каталізаторів сприяє зниженню температури процесу, підвищенню виходу рідких продуктів і формуванню організованих вуглецевих наноструктур. Аналіз механізмів термічного розкладу ПЕВЩ підтверджує, що контрольоване розщеплення полімерного ланцюга знижує кількість небажаних побічних речовин і дозволяє отримувати цінні вторинні продукти [4, 5]. Таким чином, каталітичний піроліз може бути ефективним способом переробки пластикових відходів, зменшуючи їх негативний вплив на навколишнє середовище.

Література

1. Shahina Riaz, Nabeel Ahmad, Wasif Farooq, Imtiaz Ali, Mohd Sajid, Muhammad Naseem Akhtar, «Catalytic Pyrolysis of Hdpe for Enhanced Hydrocarbon Yield: A Boosted Regression Tree Assisted Kinetics Study for Effective Recycling of Waste Plastic», 39 p, 25 Jun 2024. https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=4875481
2. Katok K. V., Tertykh V. A., Pavlenko A. M., Brychka S. Ya., Prykhodko G. P., «Pyrolytic synthesis of carbon nanostructures on Ni, Co / MCM-41 catalysts» // Magisterium. Natural Sciences. 2004. Issue. 16.
3. Lu Yao, Jianhua Zhu, Shuyuan Li, Yue Ma, Changtao Yue , “Analysis of liquid products and mechanism of thermal/catalytic pyrolysis of HDPE”, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 11 November 2022. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-022-11745-2>
4. Sittichai Natesakhawat, Jennifer Weidman, Stephanie Garcia, Nicholas C. Means, Ping Wang «Pyrolysis of high-density polyethylene: Degradation behaviors, kinetics, and product characteristics», Journal of the Energy Institute, Volume 116, October 2024, 101738, 5 July 2024. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1743967124002162>
5. Enggar Hero Istoto, Widayat and Singgih Saptadi, «Production of Fuels From HDPE and LDPE Plastic Waste via Pyrolysis Methods», E3S Web Conf., Volume 125, 2019, The 4th International Conference on Energy, Environment, Epidemiology and Information System (ICENIS 2019), Article Number 14011, 4 p, Section Renewable Energy. https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/abs/2019/51/e3sconf_icenis2019_14011/e3sconf_icenis2019_14011.html

CATALYTIC PYROLYSIS OF WASTE POLYMER MATERIALS

Olena IVANENKO

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Ukraine
37, Prospect Beresteiskyi, Kyiv, 03056, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0001-6838-5400>

Bohdan KORINENKO

V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, Ukraine
1 Akademika Kukharia St., Kyiv, 02000, Ukraine
<https://orcid.org/0009-0001-7581-5656>

Igor BYCHKO

L. V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry, Ukraine
31 Nauky Ave., Kyiv, 03028, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-4164-3024>

Karolina VOJTENKO

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Ukraine
37, Prospect Beresteiskyi, Kyiv, 03056, Ukraine
<https://orcid.org/0009-0008-5873-8573>

Artem MARTYNIUK

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Ukraine
37, Prospect Beresteiskyi, Kyiv, 03056, Ukraine
<https://orcid.org/0009-0001-0822-2092>

Abstract

The feasibility of processing polymer waste, in particular high-pressure polyethylene (HDPE), by catalytic pyrolysis in order to obtain alternative energy sources: synthetic oil, pyrolysis gases and pyrocarbon has been demonstrated and substantiated. The thermal destruction of HDPE waste in a batch plant in the absence of atmospheric oxygen with and without the use of catalysts (Ni/MgO, Fe₂O₃, Ni/CaO, Fe₃O₄, HY, Ascarit) has been investigated. It was found that catalytic pyrolysis in the temperature range of 450°C contributes to an increase in the yield of liquid hydrocarbons, in particular synthetic oil, as well as to an improvement in the qualitative composition of the obtained fractions. It was determined that the use of catalysts contributes to a decrease in the content of the solid residue and an increase in the yield of the gas mixture.

Keywords: high-density polyethylene, pyrolysis, catalysts, pyrolysis liquid, pyrocarbon.