

ЕКОЛОГІЯ ТА РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ

УДК 628.47

ІВАНЕНКО О. І.^{1*}, КАРВАЦЬКИЙ А. Я.¹, КОРИНЕНКО Б. В.², БИЧКО І. Б.³,
МАРТИНЮК А. С.¹, ТЕТЕРЯТНИКОВ Г. В.¹, ВОЙТЕНКО К. О.¹

¹ Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

² Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України

³ Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України

КАТАЛІТИЧНИЙ ШВИДКИЙ ПІРОЛІЗ ВІДХОДІВ ПОЛІЕТИЛЕНУ ВИСОКОЇ ЩІЛЬНОСТІ

З огляду на стрімке зростання обсягів полімерних відходів та обмеженість традиційних енергетичних ресурсів, актуальним є пошук ефективних технологій утилізації полімерів з можливістю отримання корисних продуктів. Одним із таких методів є каталітичний піроліз – термохімічний процес розкладу органічних матеріалів за відсутності кисню, який дає змогу перетворювати пластикові відходи на рідкі та газоподібні паливні продукти. Застосування каталізаторів у процесі піролізу дозволяє оптимізувати температурні умови реакції та впливати на склад отриманих продуктів. Поліетилен високої щільності (ПЕВЩ), що широко використовується у пакуванні та побуті, є одним з основних компонентів полімерних відходів і має значний потенціал для переробки саме таким способом. В статті показана та обґрунтована доцільність переробки ПЕВЩ методом каталітичного піролізу з метою отримання альтернативних джерел енергії: піролізних газів, піролізної рідини та пірокарбону. Досліджена термодеструкція відходів ПЕВЩ на установці періодичної дії за відсутності кисню повітря із застосуванням каталізаторів (Ni/MgO, Fe₂O₃, Ni/CaO, Fe₃O₄, Аскарит, НУ) та без них. Встановлено, що проведення швидкого каталітичного піролізу в температурному діапазоні до 450 °C сприяє підвищенню виходу рідких вуглеводнів, зокрема піролізної рідини, а також покращенню якісного складу отриманих газів. Методом газової хроматографії проведено аналіз продуктів піролізу, який показав значну частку насичених вуглеводнів. Визначено, що застосування каталізаторів сприяє зменшенню вмісту твердого залишку та підвищенню виходу газової суміші.

Ключові слова: поліетилен високої щільності, піроліз, каталізатори, утилізація полімерів, піролізний газ, піролізна рідина, пірокарбон

DOI: 10.20535/2617-9741.3.2025.340378

* Corresponding author: olenka.vasaynovich@gmail.com

Received 14 March 2025; Accepted 24 April 2025

Постановка проблеми. Поліетилен високої щільності є одним з найпоширеніших полімерів у побутовому та промисловому використанні завдяки його хімічній інертності, механічній міцності та стійкості до впливу вологи й хімікатів. Проте саме ці властивості зумовлюють його екологічну проблему: ПЕВЩ практично не піддається біологічному розкладу, а період його природної деградації становить від 100 до 500 років залежно від умов середовища (вологість, температура, УФ-випромінювання) [1].

Накопичення поліетиленових відходів на сміттєзвалищах та в довкіллі створює серйозну загрозу для екосистем, особливо у вигляді мікропластику. Традиційні методи утилізації (спалювання та захоронення) мають численні недоліки: високе енергоспоживання, викиди токсичних речовин, невідповідність сучасним екологічним стандартам.

На цьому тлі актуальним є впровадження більш ефективних методів глибокої термічної переробки полімерних матеріалів. Одним із таких методів є каталітичний піроліз – процес термічного розкладання полімерів в анаеробних умовах з використанням каталізаторів, що дає змогу отримувати цінні вторинні продукти: газову фракцію, піролізну рідину та пірокарбон [2].

Застосування каталізаторів дозволяє знизити температуру піролізу, підвищити вихід цільових рідких і газоподібних вуглеводнів, а також покращити якісні характеристики твердого залишку. Крім того, наявність каталізатора впливає на механізм реакції розщеплення полімерного ланцюга, що дозволяє керувати розподілом продуктів піролізу та зменшити кількість небажаних побічних компонентів.

Проте, незважаючи на позитивні результати, ряд наукових і технологічних питань залишається невирішеним. Серед них – вибір оптимального каталізатора для забезпечення високого виходу рідкої фази, дослідження впливу фізико-хімічних характеристик вихідного ПЕВЩ (зокрема ступеня забруднення та наявності домішок), зниження енерговитрат процесу і стабілізація якісного складу кінцевих фракцій.

Метою даного дослідження є вивчення особливостей каталітичного піролізу відходів ПЕВЩ з метою удосконалення процесу переробки полімерних матеріалів та отримання альтернативних енергоносіїв. Важливим в даному контексті є дослідити особливості каталітичного піролізу поліетилену високої щільності із застосуванням різних каталізаторів (Ni/MgO, Ni/CaO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Аскарит, НУ), проаналізувати вплив температурного режиму та складу каталізатора на вихід рідких, газоподібних і твердих продуктів, а також охарактеризувати якісні показники отриманих фракцій.

Аналіз попередніх досліджень. Каталітичний піроліз, як один із перспективних методів термічної переробки ПЕВЩ, активно досліджується в науковій спільноті, зокрема щодо підбору ефективних каталізаторів, температурних режимів і типів отримуваних продуктів.

В роботі [3] показана можливість використання комерційно доступного гетерогенного каталізатора Pt/Al₂O₃ при температурі 250 °C для зеленої трансформації ПЕВЩ у цінні довголанцюгові дикарбонові кислоти, такі як себацінова та додекандіонова кислоти, що мають вирішальне значення для синтезу нейлонів тощо. Така технологія не тільки має потенціал для мінімізації відходів полімерів, але й надає додаткові переваги для підтримки економіки та технічної еволюції економіки замкнутого циклу завдяки можливості повторного використання каталізатора.

Відомо, що полімери мають визначену межу термостійкості, за якою відбувається руйнування макромолекул. У випадку ПЕВЩ цей процес починається приблизно від 350–450 °C, коли ланцюги поліетилену розщеплюються з утворенням низькомолекулярних фрагментів [4].

В результаті проведення дослідження [5] було визначено, що процес термічного піролізу ПЕВЩ при температурах від 450 до 550 °C дає переважно рідкі вуглеводні, які здебільшого відповідають бензиновим фракціям. Вихід рідких продуктів у процесі піролізу складає близько 70-80 % від загальної маси переробленого матеріалу.

Каталітичний піроліз значно збільшує вихід рідких вуглеводнів у порівнянні з некаталітичним піролізом, забезпечуючи до 75-85 % рідких продуктів, які здебільшого складаються з бензинових і дизельних фракцій. Кінетичний аналіз процесу піролізу був проведений за допомогою методу Boosted Regression Tree (BRT), який дозволив побудувати точну математичну модель для прогнозування виходу продуктів залежно від різних параметрів процесу, таких як температура, час реакції і тип каталізатора. Завдяки цьому методу вдалося оптимізувати умови піролізу для досягнення максимальної ефективності: найкращі результати були отримані при температурах 550-600 °C і короткому часі піролізу, що сприяло мінімізації утворення небажаних побічних продуктів [6].

Використання мезопористої матриці МСМ-41 як носія для каталізаторів Ni та Co дозволяє ефективно контролювати розмір та форму утворених вуглецевих наноструктур при процесі піролізу, який проводився при температурі близько 700 °C з використанням ацетилену (C₂H₂) як джерела вуглецю [7].

Автори публікацій [8, 9] звертають увагу на те, що існуючі технології переробки: механічна та хімічна, мають значні обмеження. Механічна переробка, при якій пластик подрібнюється та переплавляється, часто призводить до зниження якості матеріалу. Хімічна переробка, яка включає розкладання пластика на його складові частини, потенційно може забезпечити більшу ефективність, але вона залишається дорогою і технічно складною [9].

У експериментах при температурі 500 °C [10] дослідження охоплювало як швидкий термічний, так і каталітичний піроліз. Додавання каталізатора призвело до збільшення вмісту легких фракцій з 16,39 до 20,59 % масової частки та важких фракцій з 11,23 до 14,42 %, тоді як вміст середніх фракцій зменшився з 72,22 до 61,45 %.

В роботі [11] розібрані кінетичні аспекти піролізу ПЕВЩ з використанням математичних моделей для оцінки швидкості розкладу та визначення температурних параметрів, при яких процес відбувається найбільш ефективно. Виявилося, що піроліз має складну кінетику, яка залежить від різних факторів (температура, час і початкова маса матеріалу). Було визначено, що піроліз на початкових етапах має високу швидкість розкладу, але ця швидкість зменшується, коли більша частина полімеру вже розкладена.

Якщо порівнювати результати після процесу піролізу ПЕВЩ та ПЕНЩ при температурному діапазоні 450–621 °С без використання каталізаторів, перший сприяє отриманню більшої кількості нафти (3,25 літра і всього лише 0,85 літра бензину), тоді як другий дає вищий вихід бензину (2,9 літра бензину) [12].

Найвищий вихід піролізної рідини (61,05 % мас.) було досягнуто при швидкості нагрівання 2 °С/хв та тривалості реакції 75 хвилин. У цих умовах також спостерігався низький вихід твердих продуктів (0,41 % мас.) та газів (38,54 % мас.). Отримане піролізне масло мало вищу теплоту згоряння, що знаходиться в межах 44–45 МДж/кг, що відповідає показникам традиційного дизельного палива [13].

Незважаючи на значні успіхи, невирішеною частиною наукової проблеми є забезпечення стабільної якості піролізного продукту, уніфікація параметрів процесу для різних типів ПЕВЩ-відходів, зниження енергоспоживання процесу при збереженні високого виходу цільових продуктів. Також недостатньо вивчено вплив фізико-хімічних властивостей відходів ПЕВЩ (наприклад, наявність домішок, ступінь забруднення) на ефективність каталітичного розкладу.

Метою статті є дослідження механізмів каталітичного піролізу ПЕВЩ як перспективного методу глибокої термічної переробки полімерних відходів, а також аналіз впливу різних типів каталізаторів на термоліз поліетилену, вихід рідких і газоподібних фракцій, а також якісні характеристики пірокарбону.

Виклад основного матеріалу. Піроліз 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 [11, 12].

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. 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 молекул, 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 досить короткий проміжок часу [11]. 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, HY) 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.

Коли температура реактора досягає 350–450 °С, починається руйнування полімерного ланцюга ПЕВЩ – розрив хімічних зв'язків $C-S$ 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 [6].

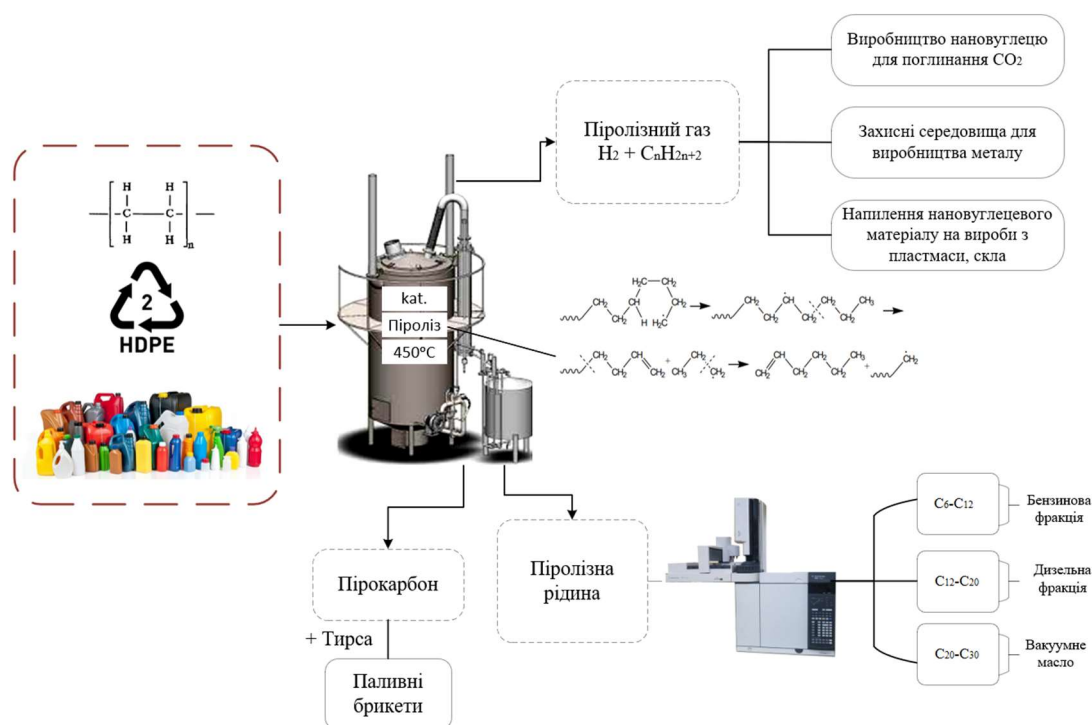


Рис. 1 – Переробка і подальше використання продуктів переробки поліетилену високої щільності

При досягненні температури 500-600 °C 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 [2]. Каталізатори Fe_2O_3 , Fe_3O_4 сприяють утворенню організованих вуглецевих наноструктур (нанотрубок, нанопібрил). Отриманий пірокарбон має високий вміст вуглецю (>80 %), пористу структуру, високу термічну та хімічну стійкість, електропровідність.

Одержання цеоліту Y у водневій формі (HY) досягалось шляхом переведення початкового цеоліту NaY у водневу форму наступним чином. NaY суспендували в 1М розчині NH_4Cl (10 cm^3 розчину на кожен грам цеоліту) за 80 °C протягом 8 год при інтенсивному перемішуванні. Після цього матеріали промивали водою до досягнення pH 7–8, а потім сушили за 100 °C протягом ночі та прожарювали за температури 300 °C протягом 6 год.

Аскарит представляє собою азбест, просочений плавленням NaOH. Аскарит характеризується великою сорбційною ємністю по CO_2 та воді і не підлягає регенерації. Використовується без додаткової обробки чи активації.

Каталізатори Fe_2O_3 та Fe_3O_4 є комерційними реагентами Thermo Fisher Scientific чистотою >95% та >97% відповідно.

Каталізатор Ni/CaO (40% Ni) готували шляхом розчинення 23,6 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$, 19,4 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ та 20 г лимонної кислоти у 200 cm^3 H_2O . Отриманий розчин випаровували в печі за 120 °C до утворення гелю, який згодом прокалювали за 700 °C протягом 5 годин.

Каталізатор Ni/MgO (50% Ni) готували шляхом розчинення 3,88 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5,12 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та 4 г лимонної кислоти у 40 cm^3 H_2O . Отриманий розчин випаровували в печі за 120 °C до утворення гелю, який згодом прокалювали за 700 °C протягом 5 годин.

Каталітичний піроліз поліетилену високої щільності (ПЕВЩ) проводився на лабораторній установці періодичної дії, принципова технологічна схема якої представлена на рис. 2. Установка складалася з наступних основних елементів: ЛАТР (1) – регулятор напруги для живлення нагрівача, реактор (2) – сталева герметична камера, в якій відбувався піроліз, термопари (3) для контролю температури, ректифікаційної

колони (4), повітряного холодильника (5), алонжу (6), приймального балону (7), температурних датчиків (8), а також термоізоляційної підставки (9), що зменшувала тепловтрати.

Перед проведенням дослідів ПЕВЩ подрібнювали та щільно завантажували в реактор разом із каталізатором, у співвідношенні 100 г полімеру до 2,5 г каталізатора (Ni/MgO, Ni/CaO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Аскарит або НУ). Також було виконано контрольний дослід без каталізатора. Для забезпечення герметичності між реактором та його кришкою прокладається графітова нитка. Уся система працювала без доступу кисню. Нагрівання реактора здійснювалося за допомогою обмотки з ніхромового дроту, яка живилась через ЛАТР, що дозволяло керувати температурою з високою точністю. Температурний режим піролізу становив до 450 °С залежно від типу каталізатора, а тривалість реакції – від 3,4 до 4,4 год. Надлишковий тиск у реакторі підтримувався в межах 0,20-0,25 атм і контролювався за допомогою манометрів.

Утворена в результаті піролізу парогазова суміш проходила крізь ректифікаційну колону для попереднього фракціонування, після чого спрямовувалась до повітряного холодильника, де основна частина піролізної рідини конденсувалась. Через алонж пари направлялися до приймального балона, де збирався конденсат (піролізна рідина). Після завершення процесу установка охолоджувалась до температури 30-35 °С, реактор відкривався, і залишок – пірокарбон – вручну вивантажувався та зважувався. Усі зібрані фракції піддавались подальшому аналізу. Отриману продукцію після завершення циклу охолоджували, вилучали твердий залишок (пірокарбон), зважували на технічних вагах, відібрану газову фазу передавали на хроматографічний аналіз.

Хроматографічний аналіз на Н₂, СО, СО₂, СН₄ проводився на хроматографі "Chrom-5" (Чехія) з детектором теплопровідності (катарометр). Для аналізу використовували колонки із нержавіючої сталі (довжиною 2,5 м та внутрішнім діаметром 3 мм, заповнену 7 % мас. NiSO₄ на вугіллі СКТ; довжиною 1,2 м та внутрішнім діаметром 3 мм, заповнену 15 % мас. поліетиленгліколь адипінатом на полісорбі). Умови проведення аналізу: газ-носіє Ag, швидкість газу-носія 24 см³/хв, температура колонки 120 °С, температура випарника 120 °С, температура детектора 100 °С, сила струму детектора 40 мА.

Інші гази аналізувались з використанням газового хроматографа «Agilent Technologies 7890 А» (Компанія Agilent Technologies, США) з полум'яно-іонізаційним детектором з використанням кварцової капілярної колонки довжиною 60 м, внутрішнім діаметром 0,320 мм з середньополярною ціанопропілметилсиліконовою (6 % ціанопропіл-, 94 % метилполісілоксан) нерухомою фазою DB-624 UI (товщина шару 1,8 мкм) в режимі програмування температури.

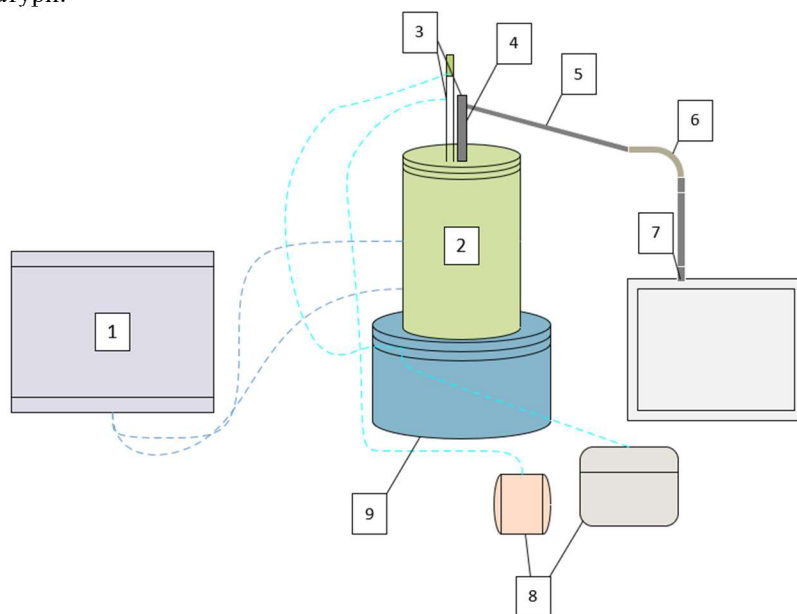


Рис. 2 – Принципова технологічна схема установки для каталітичного низькотемпературного піролізу: 1 – ЛАТР; 2 – реактор; 3 – термopарі; 4 – ректифікаційна колонка; 5 – повітряний холодильник; 6 – алонж; 7 – приймач; 8 – датчики температури; 9 – підставка/термоізолятор до реактора

На основі табл. 1 встановлено, що найвищий вихід піролізної рідини було досягнуто при використанні каталізаторів Аскарит (36,00 %), Ni/CaO (34,09 %), Ni/MgO (31,74 %), а також Fe₂O₃ (32,77 %). Найменший вихід рідини зафіксовано в досліді з каталізатором НУ–10,53 %, що не перевищує результат некаталітичного піролізу (17,55 %), який включав менше залишкових фракцій та кращу стабільність температурного режиму.

Усі каталізатори сприяли зменшенню утворення твердого залишку (пірокарбону) порівняно з піролізом без каталізатора. Найменшу масу пірокарбону (10,5–12,2 г) отримано в досліді з Ni/CaO та Fe₂O₃. Найбільшу – з НУ та Аскаритом, відповідно 21,1 г і 13,4 г.

Під час експерименту досліджувалися такі параметри як температура реактора і температури пари в залежності від каталізатора, графіки зображені на Рис. 3 і 4 відповідно.

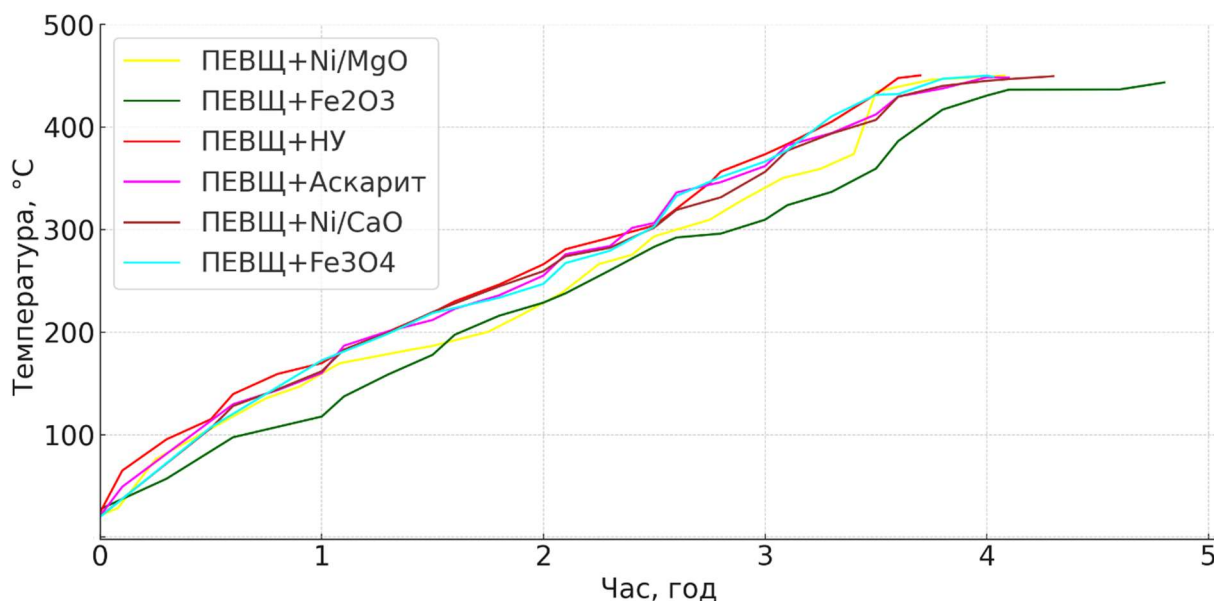


Рис. 3 – Залежність температури парів від часу піролізу ПЕВЩ з використанням різних каталізаторів

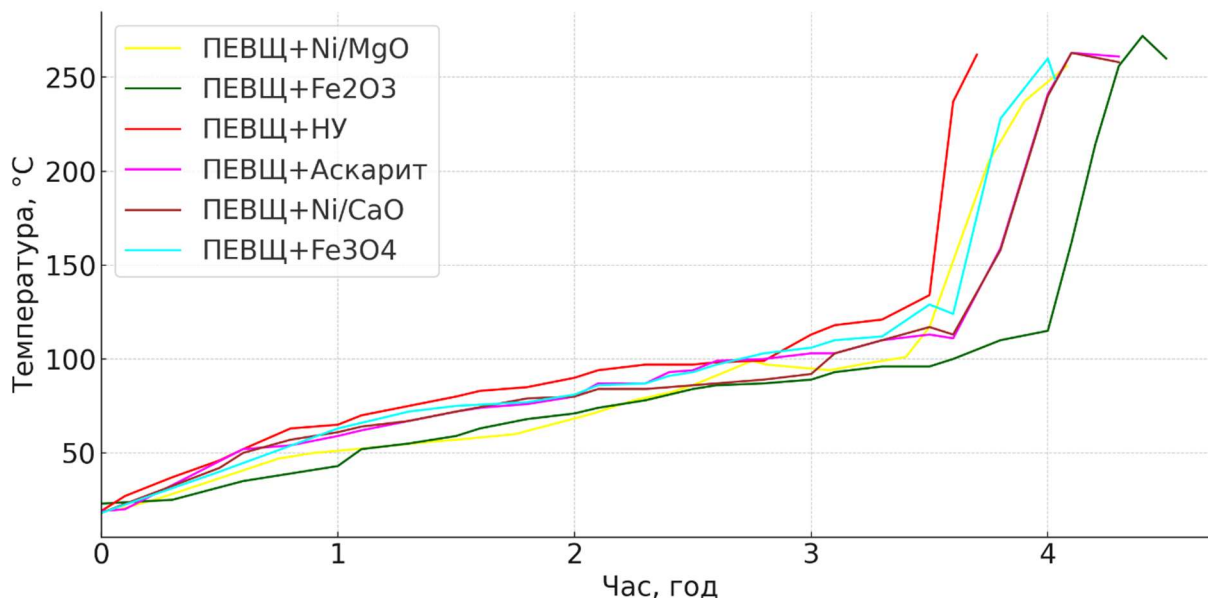


Рис. 4 – Залежність температури реактора від часу піролізу ПЕВЩ з використанням різних каталізаторів

Таблиця 1 – Матеріальний баланс піролізної переробки/термодеструкції ПЕВЦ

Проба	% (мас.)												
	Во- день	Оксид вуг- лецю (II)	Оксид вуг- лецю (IV)	Ме- тан	Етан	Про- пан	Бу- тан	Пен- тан	Ізо- бу- тан	Ізо- пен- тан	Ізо- гек- сан	Ме- танол	Ета- нол
1. ПЕВЦ	0,68	25,02	21,23	5,36	15,73	24,53	6,54	0,46	–	0,46	0,42	0,01	–
2. ПЕВЦ + НУ	0,48	20,49	43,77	2,60	7,99	14,73	4,11	0,22	4,94	0,33	0,30	0,01	0,04
3. ПЕВЦ + Fe ₃ O ₄	0,77	24,80	29,76	4,25	13,01	21,32	6,09	0,44	–	0,43	0,43	0,01	–
4. ПЕВЦ + Ni/MgO	0,64	23,19	32,80	3,58	12,25	20,35	6,44	0,67	–	0,56	0,60	0,02	–
5. ПЕВЦ + Ni/CaO	3,71	11,05	5,86	9,54	16,90	33,68	14,42	1,88	–	1,10	1,81	0,03	–
6. ПЕВЦ + Fe ₂ O ₃	0,54	20,81	24,09	4,98	15,27	24,88	7,41	0,73	–	0,58	0,68	0,02	–
7. ПЕВЦ + Аскарит	1,60	12,54	17,73	5,58	18,22	31,47	10,07	1,07	–	0,73	0,97	0,03	–

Таблиця 2 – Результати хроматографічного аналізу продуктів піролізу ПЕВЦ+кат.

Найменування	m ₁ , г	m ₂ , г	m ₃ , г	m ₄ , г	V _{газ} , см ³	Час, год
ПЕВЦ	100	–	17,55	73,47	2000	4,08
ПЕВЦ + НУ	100	2,5	10,53	86,08	1000	3,43
ПЕВЦ + Ni/MgO	100	2,5	31,74	63,00	1500	4,10
ПЕВЦ + Ni/CaO	100	2,5	34,09	59,50	2000	4,20
ПЕВЦ + Fe ₂ O ₃	100	2,5	32,77	62,33	2000	4,16
ПЕВЦ + Fe ₃ O ₄	100	2,5	20,79	73,79	2000	3,53
ПЕВЦ + Аскарит	100	2,5	36,00	57,05	2000	4,40

де: m₁ – маса завантаження; m₂ – маса каталізатора; m₃ – маса рідкої фракції; m₄ – маса залишку/пірокарбону.

Хроматографічний аналіз газової фази засвідчив залежність газового складу від природи каталізатора (табл. 2):

- Найбільший вміст водню (3,71 %) було зафіксовано при використанні Ni/CaO, що свідчить про ефективність дегідрування;
- Найвищий вміст пропану (33,68 %) і бутану (14,42 %) також відповідав Ni/CaO, що вказує на його здатність сприяти утворенню розгалужених вуглеводнів;
- Найвищі концентрації CO₂ (43,77 %) виявлено у досліді з НУ, що свідчить про активацію реакцій декарбосиловання;
- Каталізатори Fe₂O₃ та Fe₃O₄ переважно сприяли формуванню C₂–C₃ вуглеводнів (етан, пропан), а також збільшували вміст окислювальних газів (CO, CO₂).

Каталізатор Ni/MgO показав найкращий баланс між високим виходом рідини, стабільністю температурного режиму і складом піролізного газу. Ni/CaO відзначився максимальним виділенням водню, що може бути корисним для подальших енергетичних застосувань. Окисні каталізатори (Fe₂O₃, Fe₃O₄) активували реакції дегідрування та декарбонілювання, забезпечуючи гарну якість піролізного масла.

Висновки. Проведене дослідження підтвердило ефективність каталітичного піролізу поліетилену високої щільності (ПЕВЦ) як перспективного способу переробки полімерних відходів із отриманням газоподібних, рідких і твердих вуглеводневих продуктів. Застосування каталізаторів дозволило суттєво підвищити вихід піролізної рідини, скоротити тривалість процесу, покращити склад синтез-газу та зменшити

кількість твердого залишку. Найвищий вихід рідкої фракції (до 34,09 %) спостерігався при використанні каталізатора Ni/CaO, тоді як Ni/MgO і Fe₃O₄ забезпечили лише незначно нижчі результати. Газохроматографічний аналіз підтвердив, що Ni/CaO сприяв утворенню найбільшої кількості водню (до 3,71 %) і розгалужених вуглеводнів, зокрема пропану та бутану, що свідчить про інтенсифікацію дегідрувальних та ізомеризаційних процесів. Каталізатори Fe₃O₄ і Fe₂O₃ активували утворення продуктів з переважанням фрагментів з двома та трьома атомами вуглецю, а також значних кількостей CO та CO₂, що вказує на участь окислювальних реакцій. Каталізатор H₂ забезпечував найвищу частку CO₂ серед усіх досліджених зразків, що свідчить про активацію декарбосилування. За результатами всіх дослідів найефективнішими з позицій енергетичної цінності, масової продуктивності та газового складу виявились Ni/MgO та Ni/CaO. Отримана піролізна рідина має теплоту згоряння на рівні 44–45 МДж/кг, що робить його придатним для використання як альтернативного палива. Твердий залишок (пірокарбон) характеризується високою вуглецевою концентрацією, а отже, може застосовуватись як сировина для електродів або сорбентів. Перспективами подальших досліджень є оптимізація складу каталізаторів, поглиблений аналіз їх поверхневих властивостей, перехід до безперервного режиму піролізу, а також оцінка вуглецевого сліду процесу для підвищення його екологічної ефективності.

Перспективи подальших досліджень. Поглиблений аналіз структури, кислотно-основних властивостей та морфології каталізаторів з метою створення більш активних і селективних систем для підвищення виходу цільових продуктів, таких як піролізне масло та пірокарбон. Поглиблений аналіз фізико-хімічних характеристик пірокарбону, вивчення його потенційного застосування в електроніці, енергетиці, сорбції токсичних речовин, виготовленні електродів для суперконденсаторів. Створення технологічних схем, які поєднують каталітичний піроліз із сортуванням та попередньою обробкою пластикових відходів, а також повторне використання газових та рідких фракцій у якості джерела енергії або сировини. Комплексне дослідження вуглецевого сліду процесу, енерговитрат та загального впливу на довкілля, що дозволить обґрунтувати використання каталітичного піролізу в умовах сталого розвитку.

Список використаної літератури

1. Md. Golam Kibria, Nahid Imtiaz Masuk, Rafat Safayet та ін. Plastic Waste: Challenges and Opportunities to Mitigate Pollution and Effective Management // International Journal of Environmental Research. – 2023.
2. Коріненко Б. В., Худоярова О. С., Хутько М. В., Ранський А. П. Особливості термодеструкції вторинної полімерної сировини // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2021. – № 1. – С. 29–36.
3. Wenyu Wu Klingler, Lucie Perret, Patrick Rupper та ін. A facile methodology for side- and upcycling of HDPE waste via partial creation of unsaturated double bonds // Green Chemistry. – 2024. – Т. 26, № 20. – С. 10353–10622.
4. Суберляр О. В., Баштанник П. І. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів. – Київ: Україна, 2006. – 270 с.
5. Al-Salem S. M. Thermal pyrolysis of high density polyethylene (HDPE) in a novel fixed bed reactor system for the production of high value gasoline range hydrocarbons (HC) // Process Safety and Environmental Protection. – 2019. – Т. 127. – С. 171–179.
6. Riaz S., Ahmad N., Farooq W. та ін. Catalytic Pyrolysis of HDPE for Enhanced Hydrocarbon Yield: A Boosted Regression Tree Assisted Kinetics Study for Effective Recycling of Waste Plastic // npj Materials Sustainability. – 2024. – 25 червня.
7. Каток К. В., Тьортих В. А., Павленко А. М. та ін. Піролітичний синтез вуглецевих наноструктур на Ni, Co / МСМ-41 каталізаторах // Магістеріум. Природничі науки. – 2004. – Вип. 16.
8. Деркач Ф. А. Хімія. – Львів: Львівський університет, 1968. – 312 с.
9. Singh N., Walker T. R. Plastic recycling: A panacea or environmental pollution problem // npj Materials Sustainability. – 2024. – Т. 2, № 17. – 1 серпня.
10. Yao L., Zhu J., Li S. та ін. Analysis of liquid products and mechanism of thermal/catalytic pyrolysis of HDPE // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2022. – 11 листопада.
11. Natesakhawat S., Weidman J., Garcia S. та ін. Pyrolysis of high-density polyethylene: Degradation behaviors, kinetics, and product characteristics // Journal of the Energy Institute. – 2024. – Т. 116. – 5 липня.
12. Istoto E. H., Widayat, Saptadi S. Production of Fuels From HDPE and LDPE Plastic Waste via Pyrolysis Methods // E3S Web Conf. – 2019. – Т. 125. – Art. № 14011.
13. Ghaffar N. F. A., Johari A., Abdullah T. A. T., Ripin A. Catalytic Cracking of High Density Polyethylene Pyrolysis Vapor over Zeolite ZSM-5 towards Production of Diesel // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Т. 808. – С. 27–28. – 8th Conference on Emerging Energy & Process Technology (CONCEPT 2019).

Olena Ivanenko, Anton Karvatskyi, Bohdan Korinenko, Ihor Bychko, Artem Martyniuk, Hlib Teteryatnikov, Karolina Voitenko

CATALYTIC FAST PYROLYSIS OF HIGH-DENSITY POLYETHYLENE WASTE

Given the rapid increase in polymer waste volumes and the limited availability of traditional energy resources, the search for efficient polymer disposal technologies capable of generating valuable products has become highly relevant. One such method is catalytic pyrolysis—a thermochemical decomposition process of organic materials in the absence of oxygen, which enables the conversion of plastic waste into liquid and gaseous fuel products. The use of catalysts in the pyrolysis process allows for the optimization of reaction temperature conditions and influences the composition of the resulting products.

High-density polyethylene (HDPE), widely used in packaging and household applications, is one of the primary components of polymer waste and holds significant potential for recycling through this method. The article demonstrates and substantiates the feasibility of processing HDPE via catalytic pyrolysis to produce alternative energy sources, such as synthetic oil, pyrolysis gases, and pyrocarbon.

The thermodestruction of HDPE waste was studied in a batch reactor under oxygen-free conditions using various catalysts (Ni/MgO, Fe₂O₃, Ni/CaO, Fe₃O₄, ascarite, and HY) and without them. It was found that fast catalytic pyrolysis in the temperature range up to 450 °C promotes an increased yield of liquid hydrocarbons, particularly synthetic oil, as well as an improved composition of the resulting gases. Gas chromatography analysis of the pyrolysis products revealed a significant proportion of saturated hydrocarbons. The use of catalysts was also found to reduce the amount of solid residue and increase the yield of the gas mixture.

Keywords: *high-density polyethylene, pyrolysis, catalysts, polymer recycling, pyrolysis gas, pyrolysis liquid, pyrocarbon*

References

1. Kibria, M. G., Masuk, N. I., Safayet, R., Nguyen, H. Q., & Mourshed, M. (2023, January 20). Plastic waste: Challenges and opportunities to mitigate pollution and effective management. *International Journal of Environmental Research*.
2. Korinenko, B. V., Khudoyarova, O. S., Khutko, M. V., & Ranskyi, A. P. (2021). Osoblyvosti termodestruktsii vtorynnoi polimernoii syrovyny [Features of thermodestruction of secondary polymer raw materials]. *Visnyk Vinnytskoho Politekhnicznego Instytutu*, (1), 29–36.
3. Klingler, W. W., Perret, L., Rupper, P., Lehner, S., Zhou, X., Eliasson, H., Muff, R., Heuberger, M., & Gaan, S. (2024). A facile methodology for side- and upcycling of HDPE waste via partial creation of unsaturated double bonds. *Green Chemistry*, 26(20), 10353–10622.
4. Suberlyar, O. V., & Bashtannik, P. I. (2006). *Tekhnolohiia pererobky polimernykh ta kompozytsiinykh materialiv* [Technology of polymer and composite material recycling]. Kyiv, Ukraine: Ukraina.
5. Al-Salem, S. M. (2019). Thermal pyrolysis of high density polyethylene (HDPE) in a novel fixed bed reactor system for the production of high value gasoline range hydrocarbons (HC). *Process Safety and Environmental Protection*, 127, 171–179.
6. Riaz, S., Ahmad, N., Farooq, W., Ali, I., Sajid, M., & Akhtar, M. N. (2024, June 25). Catalytic pyrolysis of HDPE for enhanced hydrocarbon yield: A boosted regression tree assisted kinetics study for effective recycling of waste plastic.
7. Katok, K. V., T'ortykh, V. A., Pavlenko, A. M., Brychka, S. Y., & Prykhodko, H. P. (2004). Pirolichnyi syntez vuhlevykh nanostruktur na Ni, Co / MCM-41 katalizatorakh [Pyrolytic synthesis of carbon nanostructures on Ni, Co / MCM-41 catalysts]. *Magisterium. Pryrodnychi Nauky*, (16).
8. Derkach, F. A. (1968). *Khimia* [Chemistry]. Lviv, Ukraine: Lvivskiy Universytet.
9. Singh, N., & Walker, T. R. (2024, August 1). Plastic recycling: A panacea or environmental pollution problem. *npj Materials Sustainability*, 2(17).
10. Yao, L., Zhu, J., Li, S., Ma, Y., & Yue, C. (2022, November 11). Analysis of liquid products and mechanism of thermal/catalytic pyrolysis of HDPE. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.
11. Natesakhawat, S., Weidman, J., Garcia, S., Means, N. C., & Wang, P. (2024, July 5). Pyrolysis of high-density polyethylene: Degradation behaviors, kinetics, and product characteristics. *Journal of the Energy Institute*, 116.
12. Istoto, E. H., Widayat, & Saptadi, S. (2019). Production of fuels from HDPE and LDPE plastic waste via pyrolysis methods. *E3S Web of Conferences*, 125, 14011.
13. Ghaffar, N. F. A., Johari, A., Abdullah, T. A. T., & Ripin, A. (2019, November). Catalytic cracking of high density polyethylene pyrolysis vapor over zeolite ZSM-5 towards production of diesel. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 808, pp. 27–28). 8th Conference on Emerging Energy & Process Technology (CONCEPT 2019).