ЕКОЛОГІЯ ТА ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА

https://doi.org/10.31649/1997-9266-2023-167-2-6-14

УДК 628.475

А. П. Ранський¹ Б. В. Коріненко^{1,2}

АЛЬТЕРНАТИВНА ЕНЕРГЕТИКА: ОТРИМАННЯ СИНТЕЗ-НАФТИ В ПРОЦЕСІ ПІРОЛІЗНОЇ ПЕРЕРОБКИ ПОЛІПРОПІЛЕНОВИХ ВІДХОДІВ

¹Вінницький національний технічний університет

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

Показана та обґрунтована доцільність переробки полімерних відходів, зокрема поліпропіленових, методом низькотемпературного піролізу з метою отримання альтернативних/відновлювальних джерел енергії: синтез-нафти/піролізної рідини, піролізних газів та пірокарбону. Досліджена термодеструкція відходів поліпропілену на технологічній установці періодичної дії за відсутності кисню повітря та кислотних каталізаторів. Показано, що проведення низькотемпературного піролізу відходів поліпропілену в температурному інтервалі 250...412 °С протягом 3,5 годин забезпечує вихід основного продукту, а саме синтез-нафти 78,5 % мас., газової суміші 13,6 % мас. та пірокарбону 5,1 % мас. Результати проведених досліджень дозволяють стверджувати, що температура в зоні піролізу полімерних відходів має визначальний характер як на співвідношення основних продуктів процесу піролізна рідина : газова суміш : пірокарбон, так і на хімічний склад перших двох складових. Фракційною перегонкою синтез-нафти отримані бензинова (28,8 % об.), лігроїнова (12,4 % об.), керосинова (16,0 % об.) та дизельна (23,6 % об.) фракції. Методом газової хроматографії проведено їхній якісний та кількісний аналіз. Встановлено, що переважна більшість сполук у різних фракціях є насиченими вуглеводнями нормальної та ізомерної будови: для бензинової фракції насичені вуглеводні складають 77,86 % мас., для лігроїнової — 84,15 % мас., для керосинової — 78,92 %, для дизельної — 60,82 % мас. На основі отриманих результатів досліджень запропоновано загальну схему термічної деструкції відходів поліпропілену з отриманням насичених та ненасичених (С6 – С13) рідких вуглеводнів, насичених та ненасичених (С1 – С5) газоподібних вуглеводнів, водню та пірокарбону. Незначна частина алкенів ($C_6 - C_{13}$) може підлягати циклізації або ароматизації з утворенням, нафтенів ($C_6 - C_{13}$) або аренів ($C_8 - C_9$).

Ключові слова: синтез-нафта, піролізна рідина, низькотемпературний піроліз, полімерні відходи, поліпропілен, хроматографічний аналіз.

Вступ і постановка задачі

Накопичення пластикових відходів у світі є глобальною проблемою, вирішення якої дозволить не лише економити викопні/невідновлювані джерела енергії (нафту, газ, вугілля), покращувати екологічний стан довкілля, а і зменшувати рівень потенційної загрози для здоров'я людини. При цьому використання низькотемпературного піроліза в процесі переробки пластикових відходів дозволяє отримати альтернативні джерела енергії (синтез-нафту, піролізний газ, пірокарбон) та іншу хімічну сировину. Великий світовий попит на викопні джерела енергії визначає значне коливання цін, наприклад, на бензин та дизельне пальне, що зокрема значно впливає на економіку багатьох країн, включно з Україною. В цьому контексті полімерні відходи необхідно розглядати як перспективне відновлювальне джерело енергії, а сам процес низькотемпературного піролізу [1]— [3] в рамках циркулярної економіки [4] як вагому альтернативу найпоширенішому на сьогодні спалюванню пластика. При цьому, переважна більшість дослідників низькотемпературного піроліза полімерних відходів (поліетилену високого тиску (ПЕВТ), поліетилену низького тиску (ПЕНТ), поліпропілену (ПП), полістиролу) намагається отримати синтез-нафту/піролізну рідину з максимально високим виходом. Необхідно зазначити, що термодеструкція полімерних відходів досліджена в багатьох наукових роботах, проте вона як і раніше залишається важливим об'єктом прик-

[©] А. П. Ранський, Б. В. Коріненко, 2023

ладних досліджень отримання синтез-нафти [5]—[10]. При цьому отримують піролізну рідину, яка за своїми властивостями, залежно від температури переробки, подібна до дизельного палива або керосину [5], [6]. Основні принципи низькотемпературного піролізу пластикових відходів визначені Джоші та Сейом в роботах [11]—[15], однак практична їхня переробка ускладнюється відсутністю надійної їхньої ідентифікації, необхідністю сортування та переробки, зазвичай суміші пластику невідомого походження.

Це, у свою чергу, визначило низку завдань з оптимізації технології піролізної переробки полімерних відходів з урахуванням не лише складу полімерних відходів, а і температурного режиму, часу, використання каталізаторів та апаратурного оформлення процесу.

Мета роботи — дослідити термохімічну деструкцію відходів поліпропілену та розглянути можливість практичного використання продуктів піролізу як альтернативних видів палива.

Експериментальна частина

Досліджувані відходи поліпропілену (ПП) утворились після їх використання як упаковки промислових та продовольчих товарів у м. Вінниці. Суху та однорідну поліпропіленову плівку, за необхідності, подрібнювали до приблизного розміру 50×50 см з метою щільного її пакування в реактор піролізної установки. Експериментальне дослідження термодеструкції ПП проводили в реакторі періодичної дії за відсутності кисню повітря та каталізатора на установці, принципова схема якої показана на рис. 1.



Рис. 1. Принципова технологічна схема дослідно-промислової установки піролізу полімерних відходів: 1 — реактор піролізу; 2 — електронагрівальна піч; 3 — хромельалюмелева термопара; 4, 11 — манометри; 5 — дозатор пластикових відходів; 6 — гідрозатвір; 7, 8 — теплообмінники-конденсатори; 9 — конденсатор-газовідділювач; 10 — газгольдер; 12 — газовий лічильник; 13 — компресор; Ф-1—Ф-3 — фракції

Загальна методика термодеструкції поліпропілену. Подрібнений ПП зважували (11,8 кг) та щільно пакували у реактор, прокладали для герметизації по периметру промаслений азбестовий



Рис. 2. Лабораторна установка фракційної перегонки піролізної рідини:
1 — реактор; 2 — насадка Вюрца; 3 — прямий холодильний Лібіха;
4 — колонка для фракціонування; 5 — пробка; 6 — ртутний термометр;
7 — контактний термометр для автоматичного підтримування температури в реакторі 1; 8 — піщана баня; 9 — електронагрівач; 10 — алонж;
11 — приймач; 12 — електричне реле

периметру промаслении азоестовии джгут та приєднували кришку реактора болтами до основного корпусу, а фланцеве з'єднання до системи конденсації парогазової суміші. Температура процесу регулювалась автоматично блоком регулювання температури послідовного нагрівання трьох електротенів, вмонтованих в термоізолювальний корпус нагрівача. Надлишковий тиск в реакторі та системі в цілому регулювався відповідно манометрами п. 4 та п. 11 (рис. 1).

Для кількісного і якісного аналізу отриманої піролізної рідини та можливого її практичного використання як альтернативного палива для двигунів внутрішнього згоряння (ДВЗ) проводили її фракційну перегонку на лабораторній установці, показаній на рис. 2. Загальна методика проведення перегонки. В реактор 1 завантажували 250 см³ ($\rho = 0,851$ г/см³) піролізної рідини термодеструкції ПП, установлювали на контактному термометрі 7 температуру 150 °C, яку підтримували в автоматичному режимі за допомогою електричного реле 12. Вмикали електронагрівач 9 і в першому температурному інтервалі 40...140 °C відбирали фракцію, яка відповідає бензиновій. Аналогічно відбирали і інші фракції, збільшуючи температурний інтервал нагрівання. Отримані дані фракційної перегонки піролізної рідини термодеструкції ПП подані у табл. 1.

Таблиця 1

Фракція*	Температурний інтервал, °С	Характеристика дистиляту			
		V, cm^3	т, г	ρ, г/см ³	Вихід, % об.
бензинова	40140	72,0	55,8	0,775	28,80
лігроїнова	140180	31,0	25,14	0,811	12,40
керосинова	180240	40,0	33,40	0,835	16,00
дизельна	240350	59,0	50,91	0,863	23,60
мазут	> 350	42,3	39,00	0,926	16,92
втрати			5,32	—	2,50**
залишок у колбі			3,19	_	1,50**
Всього	—		212,75	—	—

Результати фракційної перегонки піролізної рідини термодеструкції відходів поліпропілену

Примітки: * — згідно з [16] бензинову фракцію відбирали в температурному інтервалі 40...140 °С, лігроїнову 140...180 °С, керосинову 180...240 °С, дизельну 240...350 °С, мазут > 350 °С; ** — % мас.

Хроматографічний аналіз отриманих рідких фракцій піролізної переробки відходів ПП (табл. 1) проводили з використанням газового хроматографа «Agilent Technologies 7890 A» (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 % метилполісилоксан) нерухомою фазою DB-624 UI (товщина шару 1,8 мкм) в режимі програмування температури. Проби об'ємом 0,4…0,6 мкл вводились в колонку мікрошприцем ємністю 10,0 мкл. Фракції з різними температурними інтервалами аналізувались за різних температурних режимів. Умови газохроматографічного аналізу наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Умови проведення хроматографічного аналізу рідких фракцій піролізу на хроматографі «Agilent Technologies 7890 А»

	Діапазон температур кипіння фракцій			
Параметри аналізу	40215 °C	215360 °C		
	Показник			
Температура колонки ^о С	70 °С — 5 хв; 70260 °С — нагрів	210 °С — 40 хв; 210260 °С		
температура колонки, с	7°/хв; 260 °С — 20 хв	нагрів 5°/хв; 260 °С — 30 хв		
Температура випарника, °С	250	270		
Температура детектора, °С	250			
Газ-носій	Гелій			
Витрати газу-носія (He), см ³ /хв	2,054	1,156		
Витрати допоміжного газу (He), см ³ /хв	25,0			
Розподіл потоку Не (потік / скид)	1 / 100	1 / 150		
Витрати водню, см ³ /хв	30			
Витрати повітря, см ³ /хв	350			

Обробку результатів аналітичних досліджень проводили з використанням аналітичної програми Chem Station.

Результати досліджень

Синтез-нафту/піролізну рідину отримували термодеструкцією відходів ПП в реакторі періодичної дії в температурному інтервалі 250...412 °С протягом 3,5 год. Надлишковий тиск при цьому в реакторі та технологічній системі складав 0,20...0,25 атм. (див. рис. 1). Необхідно зазначити, що стальний реактор (Ст. 5, $V = 150 \text{ дм}^3$) нагрівався в електронагрівальній печі за допомогою 220 вольтових нагрівальних тенів. Температуру процесу та надлишковий тиск в реакторі термодеструкції пластику контролювали за допомогою відповідно блока регулювання температури (типу ОВЕН УКТЗ8 — вимірювач 8-канальний з аварійною сигналізацією), термопари (ТЕРА ТХА 1-3) та манометра (ДМ 05100, радіальний, 0...250 мПа, кл. 1.0). Швидкість нагрівання, зазвичай, визначалась типом полімерної суміші, що підлягала термічній переробці. Кількість електричної енергії. витраченої на нагрівання, визначалась показниками лічильника (трифазного індукційного однотарифного електролічильника СА4-І678), а кількість утвореної газової суміші — мембранним газовим лічильником (Metrix UG6). Парогазова суміш продуктів термолізу полімерних відходів конденсувалась послідовно у теплообміннику-конденсаторі п. 7 (рис. 1, Ф-1 — важка фракція, зазвичай темно коричневого кольору), теплообміннику-конденсаторі п. 8 (рис. 1, Ф-2 — середня фракція, зазвичай коричневого або світло-коричневого кольору) та конденсаторі-газовідділювачі п. 9 (рис. 1, Ф-3 — легка фракція жовтого кольору), склад яких підлягав хроматографічному контролю (хроматограф «Agilent Technologies 7890 А», США). Після кожного досліду реактор охолоджувався до температури 30...35 °С, від'єднувалась кришка, а пірокарбон, що утворився, вивантажувався ручним способом та зважувався на технічних електронних вагах ВТА-60/15-73 (ТОВ «Компанія Уніпро», Україна). Наведені дані матеріального балансу термодеструкції відходів ПП (табл. 3) вказують на те, що утворення синтез-нафти складає 78,49 % мас., газової суміші 13,56 % мас., а пірокарбону лише 5,08 % мас. Аналіз літературних даних термодеструкції ПП за температури 500 °C вказує на вихід піролізної рідини 95 % мас. [17], тоді як згідно з результатами досліджень термодеструкції ПП в інтервалі температур 350...375 °С відсоток продуктів рідкої фракції, за даними роботи [18], становив лише 50 %.

Таблиця 3

Завантажено			Отримано			
Найменування	Маса, кг	Масова частка, %	Найменування	Maca, кг	Об'єм, дм ³	Масова частка, %
 Відходи поліпропілену: 	11,80	100,0	1. Піролізна рідина:	9,55	11,17	80,93
поліпропілен	11,50	97,46	синтез-нафта*	9,25	10,87	78,49
вода	0,30	2,54	вода	0,30	0,30	2,54
		_	 Газова суміш^{**} 	1,60	2240	13,56
		_	3. Пірокарбон	0,60	_	5,08
_	—		4. Втрати	0,05		0,42
Всього	11,80	100,0	Всього	11,80		100,0

Матеріальний баланс термодеструкції відходів поліпропілену

Примітки: *— густина для синтез-нафти $\rho = 0,851 \text{ г/см}^3$; ** — для газової суміші $\rho = 0,71 \text{ кг/м}^3$.

Очевидно, що така розбіжність в отриманих результатах може залежати від швидкості нагрівання полімерної суміші, що в кінцевому варіанті визначає час проведення термодеструкції та механізм проходження відповідних реакцій в зоні піролізу. Результати проведених досліджень показали, що температура в зоні піролізу полімерних відходів має визначальний характер не лише на співвідношення основних продуктів процесу — піролізна рідина : газова суміш : пірокарбон, а і на хімічний склад перших двох складових. Так, на рис. З показано, що визначальна частина піролізної рідини у випадку переробки ПП утворюється в температурному інтервалі 250...412 °C та складає 78,5 % мас. від загальної кількості отриманих продуктів піролізу (див. табл. 3). Залежність виходу піролізної рідини від часу процесу показано на рис. 4.









Отримані результати вказують на те, що перший етап піролізу ПП пов'язаний з нагріванням ре-

актора (~ 100...110 хв) та відгонкою супутньої води (~ 300 см³) за температури 100 °С, дані наведені відповідно на рис. 3 та рис. 4. Подальша термодеструкція ПП, що пов'язана з утворенням вуглеводнів зі значно меншою молекулярною масою, проходить за 3,5 год. При цьому конденсація піролізної рідини в часі проходить нерівномірно. Основний об'єм піролізної рідини конденсується в інтервалі 270...400 хв термодеструкції полімерних відходів із поліпропілену.

Для визначення хімічного складу піролізної рідини (синтез-нафти) використовували хроматографічнй метод; отримані хроматограми бензинової, лігроїнової, керосинової та дизельної фракцій наведені відповідно на рис. 5, 6, 7 та 8.



Рис. 5. Хроматограма бензинової фракції піролізної переробки відходів поліпропілену



Рис. 6. Хроматограма лігроїнової фракції піролізної переробки відходів поліпропілену



Рис. 7. Хроматограма керосинової фракції піролізної переробки відходів поліпропілену



Рис. 8. Хроматограма дизельної фракції піролізної переробки відходів поліпропілену

Ідентифікацію хроматографічних піків (див. рис. 5—8) проводили з урахуванням лінійних індексів утримування індивідуальних хімічних сполук, база даних яких знаходилась в аналітичній програмі Chem Station, використанням деяких еталонних сполук для ідентифікації невідомих піків, а також з урахуванням отриманих результатів оригінальних робіт низькотемпературного піролізу поліпропілену або його сумішей з іншими видами полімерних відходів в температурному інтервалі 350...400 °C [18]. При цьому необхідно зазначити, якщо хімічний склад природної нафти в першому наближені залежить від місцезнаходження природного родовища, то хімічний склад піролізної рідини (синтез-нафти) — від природи та складу полімерних відходів. В табл. 4 подано хімічний склад різних фракцій піролізної рідини термодеструкції ПП, отриманих після її фракційної перегонки. За хімічним складом переважна кількість сполук у різних фракціях є насиченими вуглеводнями нормальної та ізомерної будови. Для бензинової фракції насичені вуглеводні становлять 77,86%, для лігроїнової — 84,15 %, для керосинової — 78,92 %, а для дизельної — лише 60,82 % від загальної маси. Однак, що стосується індивідуальних хімічних сполук, ця кількість передбачувано і суттєво відрізняється. У бензиновій фракції 47,81 % припадає на вуглеводні C₆ - C₉; у лігроїновій 84,15 % — на вуглеводні C₉ – C₁₂; у керосиновій 73,08 % — на вуглеводні C₁₁ – C₁₃ нормальної та ізомерної будови і лише 43,94 % становлять насичені вуглеводні С₆ – С₁₀ для дизельної фракції.

Таблиця 4

Вуглеводні*	Фракція піролізної рідини, % мас.					
	бензинова (40140 °С)	лігроїнова (140180 °C)	керосинова (180240 °С)	дизельна**		
н-C ₆ H ₁₄	5,25	—		18,64		
i30-C ₆ H ₁₄	6,03			—		
C ₇ H ₁₆	2,47			16,55		
C ₈ H ₁₈	1,24			4,07		
н-C ₉ H ₂₀	29,90	39,14	_	2,41		
i30-C ₉ H ₂₀	2,92	∑ 11,47	_	—		
н-C ₁₀ H ₂₂	1,32	2,63	2,07	2,27		
i30-C ₁₀ H ₂₂		5,07	_	—		
н-С ₁₁ Н ₂₀	2,46	8,26	15,86	—		
i30-C ₁₁ H ₂₀	7,61	3,99	4,23			
н-C ₁₂ H ₂₆	5,71	13,59	3,91			
i30-C ₁₂ H ₂₆	—		$\sum 10,57$			
н-C ₁₃ H ₂₈	8,49		2,46			
i30-C ₁₃ H ₂₈	—		∑ 36,05			
н-C ₁₄ H ₃₀	4,46		2,42	1,09		
i30-C ₁₄ H ₃₀				—		
н-C ₁₅ H ₃₂			0,95	1,10		
i30-C ₁₅ H ₃₂				3,01		
н-C ₁₆ H ₃₄		—	0,40	0,89		
н-C ₁₇ H ₃₆	—	—		4,57		
н-C ₁₈ H ₃₈		—		3,41		
н-С ₁₉ Н ₄₀				2,81		

Склад рідких продуктів термодеструкції поліпропілену

Примітки: * — враховувалися лише піки хімічних сполук, частина яких у загальній площі перевершувала 2 %; ** — фракція, отримана під час перегонки за ГОСТ 2177-99. Інші вуглеводні (олефінові, нафтенові, ароматичні) становлять різницю між ста відсотками та наведеними раніше значеннями щодо вуглеводнів насиченого ряду нормальної та ізомерної будови. Отримані авторами результати досліджень щодо хімічного складу піролізної рідини термодеструкції поліпропілену або його сумішей з іншими полімерними відходами підтверджуються даними, отриманими в низці інших робіт [18], [19].

В роботах [19]—[22] досліджувалась можливість використання рідкої фракції переробки полімерних відходів, включно з ПП, як синтетичних бензинів (фракція вуглеводнів С₆ - С₁₂) або дизельних палив/керосинів (фракція вуглеводнів С12 – С20). При цьому температурний інтервал піролізу переробки пластику становив 350...400 °C, що збігається з температурним діапазоном термодеструкції ПП 250...412 °С (табл. 3), який використовувався у наших дослідженнях. Тобто, отримані дані вказують на можливість та економічну доцільність використання бензинових та дизельних фракцій піролізної рідини термічної переробки відходів поліпропілену як складових альтернативного палива для ДВЗ. Крім того, в роботі [23] встановлено, що газ, який виділяється в процесі термічної деструкції ПП, ПЕНТ, ПЕВТ складається переважно з легких алканів (СН₄, С₂Н₆, С₃Н₈), алкенів (С₂Н₄, С₃Н₆), водню Н₂ та оксидів карбону СО та СО₂. Теплота згоряння газової суміші складає 48,6...49,2 кДж/кг і практично збігається з теплотою згоряння дизельного палива 45,6 кДж/кг. В роботі [24], досліджуючи піроліз ПЕНТ, ПЕВТ, ПП, встановлено, що до газової суміші, окрім вуглеводнів C₁ - C₃, входять у незначній кількості (< 2,0 %) вуглеводні C₄ - C₅. Тобто, піролізні гази можна ефективно використовувати як альтернативне джерело енергії. В роботі [3] досліджено та показано ефективне використання пірокарбону під час виготовлення паливних брикетів. Це дозволяє стверджувати, що термохімічна переробка відходів поліпропілену дозволяє отримати альтернативні джерела енергії: синтетичну нафту, піролізний газ та пірокарбон.

Отримані результати з термодеструкції ПП, а також дані інших робіт [25] дозволяють подати досліджені хімічні перетворення такою загальною схемою:



Початкова термодеструкція ПП супроводжується утворенням олігомерів зі значно меншою молекулярною масою, а подальше їхнє β -розщеплення, вочевидь, за радикальним механізмом — до насичених та ненасичених вуглеводнів C₆ – C₁₃. Останні підлягають послідовній газифікації (алкани, алкени — C₁ – C₅) та карбонізації з утворенням пірокарбону та водню. Незначна частина алкенів (C₆ – C₁₃) може підлягати циклізації або ароматизації з утворенням відповідно нафтенів (C₆ – C₁₃) або аренів (C₈ – C₉).

Висновки

1. Обґрунтована доцільність переробки відходів поліпропілену методом низькотемпературного піролізу з отриманням альтернативних енергетичних складових: синтез-нафти, газової складової та пірокарбону. Запропоновані галузі ефективного їхнього використання. 2. Розроблено технологію піролізної переробки полімерних відходів з максимальним виходом піролізної рідини/синтез-нафти.

3. Встановлено, що проведення низькотемпературного піролізу полімерних відходів в температурному діапазоні 250...412 °С протягом 3,5 годин забезпечує вихід синтез-нафти 78,5 % мас. від загальної маси продуктів термохімічних перетворень.

4. З урахуванням результатів дослідження термодеструкції відходів поліпропілену запропонована загальна схема з отриманням насичених та ненасичених ($C_6 - C_{13}$) рідких вуглеводнів, насичених та ненасичених ($C_1 - C_5$) газоподібних вуглеводнів, водню H_2 , оксидів карбону CO та CO₂ та твердого пірокарбону.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

[1] L. M. Heidbreder, I. Bablok, S. Drews, and C. Menzel, "Tackling the plastic problem: A review on perceptions, behaviors, and interventions," *Science of the total environment*, vol. 668, pp. 1077-1093, Jun. 10, 2019. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.437.

[2] D. J. Lee, J. S. Lu, and J. S. Chang, "Pyrolysis synergy of municipal solid waste (MSW): A review," *Bioresource Technology*, vol. 318, pp. 123912, Dec. 2020. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123912 .

[3] А. П. Ранський, Б. В. Коріненко, О. А. Гордієнко, і Є. О. Євдокименко, «Альтернативна енергетика: отримання паливних брикетів із пірокарбону термодеструкції полімерних відходів,» Вісник Вінницького політехнічного університету, № 1, с.13-20, 2023. https://doi.org/10.31649/1997-9266-2023-166-1-13-20.

[4] Б. В. Коріненко, О. С. Худоярова, К. Ю. Гура, і А. П. Ранський, «Циркулярна економіка та термохімічна конверсія твердих відходів,» Вісник Вінницького політехнічного інституту, № 4, с. 7-19, Серп. 31. 2021. https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-157-4-7-19.

[5] D. DeNeve, C. Joshi, J. Higgins, and J. Seay, "Optimization of an Appropriate Technology Based Process for Converting Waste Plastic in to Liquid Fuel via Thermal Decomposition," *Journal of Sustainable Development*, vol. 10, iss. 2, pp. 116, 2017. https://doi.org/10.5539/jsd.v10n2p116.

[6] S. Kumar, and R. K. Singh, "Recovery of Hydrocarbon Liquid from Waste High Density Polyethylene by Thermal Pyrolysis," *Braz. J. Chem. Eng.*, vol. 28, pp. 659-667, 2011. https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000400011 .

[7] A. K. Panda, R. K. Singh, and D. K. Mishra, "Thermolysis of Waste Plastics to Liquid Fuel. A Suitable Method for Plastic Waste Management and Manufacture of Value Added Products — A World Prospective," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, iss. 1, pp. 233-248, Jan. 2010. https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.005.

[8] L. Patil, A. K. Varma, G. Singh, and P. Mondal, "Thermocatalytic Degradation of High Density Polyethylene into Liquid Product," *J. Polym. Environ.*, vol. 26, pp. 1920-1929, Jun. 29, 2017.

[9] C. Santaweesuk, and A. Janyalertadun, "The Production of Fuel Oil by Conventional Slow Pyrolysis Using Plastic Waste from a Municipal Landfill," *Int. J. Environ. Sci. Dev.*, vol. 8, no. 3, pp. 168-173, Mar. 2017. https://doi.org/10.18178/ijesd.2017.8.3.941.

[10] S. I. Wong, N. Ngadia, T. A. T. Abdullahb, and I. M. Inuwac, "Current State and Future Prospects of Plastic Waste as Source of Fuel: A Review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, pp. 1167-1180, Oct. 2015. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.063.

[11] C. A. Joshi, and J. R. Seay, "An appropriate technology based solution to convert waste plastic into fuel oil in underdeveloped regions", *Journal of Sustainable Development*, vol. 9, no. 4, pp. 133-143, Jul. 20. 2016. https://doi.org/10.5539/jsd.v9n4p133.

[12] C. Joshi, and J. Seay, "Building momentum for sustainable behaviors in developing regions using Locally Managed Decentralized Circular Economy principles," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 27, iss. 7, pp. 1566-1571, Jul. 2019. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.01.032.

[13] C. A. Joshi, and J. R. Seay, "Total generation and combustion emissions of plastic derived fuels: A trash to tank approach," *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 39, iss. 5, Jan. 18. 2019. https://doi.org/10.1002/ep.13151.

[14] C. Joshi, J. Seay, and N. Banadda, "A Perspective on a Locally Managed Decentralized Circular Economy for Waste Plastic in Developing Countries," *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 38, pp. 3-11, Dec. 2019. https://doi.org/.1002/ep.13086.

[15] C. Joshi, S. Browning, and J. Seay, "Combating plastic waste via Trash to Tank," *Nat. Rev. Earth Environ.*, vol. 1, p. 142, Feb. 17. 2020. https://doi.org/10.1038/s43017-020-0032-3.

[16] А. П. Ранський, Органічна хімія і екологія. Теоретичні основи органічної хімії. Аліфатичні вуглеводні, навч. пос. Вінниця, Україна: ВНТУ, 2012.

[17] P. T. Williams, and E. Slaney, "Analysis of products from the pyrolysis and liguefaction of single plastics and waste plastic mixtures," *Resources, Conservation & Recyclibg.*, vol. 51, iss. 4, pp. 754-769, Oct. 2007. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.12.002.

[18] P. Palmay, C. Haro, I. Huacho, D. Barzallo, and J. C. Bruno, "Production and analysis of the physicochemical properties of the pyrolytic oil obtained from pyrolysis of different thermoplastics and plastic mixtures," *Molecules*, vol. 27, iss. 10, p. 3287, May 20. 2022. https://doi.org/10.3390/molecules27103287.

[19] 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.*, vol. 149, iss. 3, pp. 536-542, Nov. 19, 2007. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.076 .

[20] E. T. Aisien, I. C. Otuya, and F. A. Aisien, "Thermal and catalytic pyrolysis of waste polypropylene plastic using spent FCC catalyst," *Environ. Technol. Innov.*, vol. 22, pp. 101455, May. 2021. https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101455 .

[21] J. M. A. Torres, M. L. M. Constante, and E. O. P. Borja, "Evaluación de la pirólisis térmica de aceite vegetal de desecho en un reactor batch," *Revista Politécnica*, vol. 33, no. 1, Feb. 1. 2014. [Electronic resource]. Available: https://revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecnica2/article/view/137.

[22] A. Marcilla, J. C. García-Quesada, S. Sánchez, and R. Ruiz, "Study of the catalytic pyrolysis behaviour of polyethylenepolypropylene mixtures," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 74, iss. 1-2, pp. 387-392, Aug. 2005. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.10.005.

[23] R. Kuncser, M. Paraschiv, M. Tazeroyt, and I. Bellettere, "Liquid fuel recovery through pyrolysis of polyethylene waste," *Environmental Engineering and Management Journal*, vol. 9, no. 10, pp. 1371-1374, Oct. 2010. https://doi.org/10.30638/eemj.2010.180.

[24] G. K. Roy, B. Kumar, and S. Jha, "Chromatographic study of the recovered gases from hydropyrolytic depolymerization of LDPE, MDPE and HDPE mix type of waste polyethylene," *Appl. Petrochem Res.*, no. 6, pp, 65-72, Nov. 18. 2010. https://doi.org/10.1007/s13203-015-0138-6.

[25] D. Damayanti, and other, "Current Prospects for Plastic Waste Treatment," *Polymers*, vol. 14, pp. 3133, Jul. 31, 2022. https://doi.org/10.3390/polym14153133 .

Рекомендована кафедрою екології, хімії та технологій захисту довкілля ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 28.08.2022

Ранський Анатолій Петрович — д-р. хім. наук, професор, професор кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: ranskiy@gmail.com.

Вінницький національний технічний університет, Вінниця;

Коріненко Богдан Валерійович — аспірант кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, Вінницького національного технічного університету; інженер першої категорії відділу № 8 Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України, Київ, e-mail: b.korinenko.b@gmail.com.

> A. P. Ranskyi¹ B. V. Korinenko^{1,2}

Alternative Energy: Obtaining Synthetic Oil During the Pyrolysis Processing of Polypropylene Waste

¹Vinnytsia National Technical University;

²V. P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine

It has been shown and substantiated the expediency of processing polymer waste, in particular polypropylene waste, by the low-temperature pyrolysis method in order to obtain alternative/renewable energy sources: synthetic oil/pyrolysis liquid, pyrolysis gases and pyrocarbon. Thermodestruction of polypropylene waste on a technological unit of periodic action in the absence of air oxygen and acid catalysts has been investigated. It has been shown that carrying out the low-temperature pyrolysis of polypropylene waste in the temperature range 250...412 °C for 3.5 hours provides the yield of the main product, such as synthetic oil — 78.5 % wt., gas mixture — 13.6 % wt. and pyrocarbon — 5.1 % wt. The results of the perfomed research allow to state that the temperature in the pyrolysis zone of polymer waste has a determining character both on the ratio of the main products of the process - pyrolysis liquid : gas mixture : pyrocarbon, and on the chemical composition of the first two components. By fractional distillation of synthetic oil, gasoline (28.8 % vol.), lignin (12.4 % vol.), kerosene (16.0 % vol.), and diesel (23.6 % vol.) fractions were obtained. Their qualitative and quantitative analysis has been carried out by the gas chromatography. It has been established that the vast majority of compounds in different fractions are saturated hydrocarbons of normal and isomeric structure: for the gasoline fraction, saturated hydrocarbons consist 77.86 % wt., for lingin - 84.15 % wt., for kerosene - 78.92 % wt., for diesel - 60.82 % wt. Based on the obtained research results, a general scheme of thermal destruction of polypropylene waste with the production of saturated and unsaturated $(C_6 - C_{13})$ liquid hydrocarbons, saturated and unsaturated $(C_1 - C_5)$ gaseous hydrocarbons, hydrogen and pyrocarbon has been proposed. A small part of alkenes ($C_6 - C_{13}$) can undergo cyclization or aromatization to form naphthenes $(C_6 - C_{13})$ or arenes $(C_8 - C_9)$.

Keywords: synthetic oil, pyrolysis liquid, low-temperature pyrolysis, polymer waste, polypropylene, chromatography

Ranskyi Anatolii P. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Professor of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: ranskiy@gmail.com;

Korinenko Bohdan V. — Post-Graduate Student of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia; Engineer of the I Category of the Department of $N \otimes 8$ of the V. P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, e-mail: b.korinenko.b@gmail.com