

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ЧЕРНЯВСЬКИЙ АНДРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 662.7

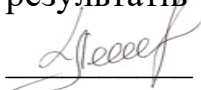
ДИСЕРТАЦІЯ
ТЕРМОКАТАЛІТИЧНА ПЕРЕРОБКА ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ
СИРОВИНИ В ПАЛИВО ДЛЯ СУДНОПЛАВСТВА

161 «Хімічні технології та інженерія»

16 «Хімічна інженерія та біоінженерія»

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Чернявський А.В.

Науковий керівник:

Григоров Андрій Борисович, д.т.н., проф.

Харків 2023

АНОТАЦІЯ

Чернявський А.В. Термокаталітична переробка вторинної полімерної сировини в паливо для судноплавства. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (16 – Хімічна інженерія та біоінженерія). – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Міністерство освіти і науки України, Харків, 2023.

Дисертаційна робота спрямована на розробку технології отримання морських палив з високим рівнем фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей із вторинної полімерної сировини.

Об'єкт дослідження – процес отримання морських палив шляхом каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини.

Предмет дослідження – вплив хімічного складу сировини, технологічних режимів та каталізаторів процесу на вихід та властивості морських палив.

У дисертаційній роботі вирішена важлива науково-практична задача, щодо виробництва морських палив, які за рівнем фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей відповідають вимогам стандарту ISO 8217:2017, шляхом каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини.

При формуванні наукових джерел інформації щодо складу, властивостей, сировинної бази та перспектив виробництва в Україні морських палив застосовувався метод критичного аналізу. Теоретичне обґрунтування вибору схеми, технологічних режимів та каталізаторів процесу піролізу, здійснювалося з використанням методу системного аналізу та гіпотезо-творчого методу. Проведення експериментальних досліджень здійснювалося в лабораторних умовах як за показниками, наведеними в ISO 8217:2017, так і тими, що прийнято визначати у лабораторній практиці, згідно методів ДСТУ, ASTM та ISO. Груповий і індивідуальний хімічний

склад рідких продуктів піролізу визначався з використанням методу газової хромато-мас-спектрометрії (ГХ/МС) на капілярному газовому хроматографі GC 2010 Plus, фірми Shimadzu, який сьогодні досить широко використовується при ідентифікації хімічних речовин. Визначення вмісту Al+Si проводилось з використанням оптико-емісійного спектрометру з індуктивно зв'язаною плазмою Agilent 5900 ICP-OES. Для статистичної обробки отриманих здобувачем експериментальних даних, використовувався пакет STATISTICA 10.

В вступі обґрунтовано актуальність обраної теми дисертаційного дослідження; представлено зв'язок роботи з науковими програмами та темами кафедри; сформульовані мета та основні завдання дослідження; наведено характеристику методів дослідження; визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів; визначено особистий внесок здобувача; представлено: апробацію результатів дисертаційної роботи, публікації, структуру та обсяг дисертації.

В першому розділі дисертаційної роботи визначено склад та існуючу класифікацію морських палив, наведено перелік та проаналізовано основні показники якості, які згідно з ISO 8217:2017, характеризують фізико-хімічні та експлуатаційні властивості морських палив. Розглянуті основні джерела вуглеводневої сировини та технології їх переробки, які сьогодні можна використовувати для виробництва морських палив в Україні. Обґрунтовано перспективність отримання морського палива (MGO) шляхом каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини, представленою поліетиленом високої густини (HDPE) та поліпропіленом (PP).

В другому розділі представлено матеріали та реактиви, які використовуються в дисертаційному дослідженні. Запропоновано програму досліджень, яка охоплюють усі стадії виконання дисертаційної роботи та представлена: критичним аналізом джерел; формулюванням мети та завдань; визначенням сировини та технології; формулюванням гіпотези дослідження; підготовкою обраної сировини; отриманням каталізатору піролізу;

переробкою обраної сировини; поділенням отриманих продуктів; дослідженням отриманих продуктів; обробкою отриманих даних; оцінюванням відповідності стандарту; проектуванням технології виробництва. Наведено методикау синтезування цеолітвмісних каталізаторів Zn-H-ZSM-5, Fe-H-ZSM-5 та Ni-H-ZSM-5, які в подальшому, використовувались при проведенні каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини на лабораторній двоуреакторній (I реактор: $t=450-470$ °C, $P=0,8-1,0$ МПа, каталізатор – суміш (1:1) Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5; II реактор: $t=300-320$ °C, $P=0,3-0,5$ МПа, каталізатор – Ni-H-ZSM-5) установці. Для оцінки відповідності стандарту, отриманих рідких продуктів піролізу полімерної сировини та їх віднесення до певної марки дистильного морського палива, використовувались показники, наведені у ISO 8217:2017, а також гігроскопічність, співвідношення Н:С, робоча теплота згорання. Обробку отриманих експериментальних даних запропоновано здійснювати пакетом STATISTICA 10.

В третьому розділі, розглянуто та проаналізовано процес піролізу поліолефінової сировини. При цьому визначено, що до первинних реакцій піролізу відносяться розрив полімерних ланцюгів та утворення алканів, олефінів, вільних радикалів, до вторинних – реакції взаємодії продуктів, утворених під час первинних реакцій. Спираючись на це, здобувачем було висунуто гіпотезу про можливість отримання морського палива шляхом двохстадійного каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини. При цьому, необхідно здійснювати керування, за рахунок температури процесу та каталізаторів, реакціями розпаду полімерних структур, синтезу отриманих проміжних продуктів, поліконденсації та ущільнення, деалкілування та гідрування ненасичених і ароматичних сполук. Задля підбору матеріалів (металів) для каталізатору піролізу, який сприятиме зниженню температури процесу, збільшенню виходу рідких продуктів піролізу (фракції з межами википання $180-360(380)$ °C), підвищенню в них співвідношення Н:С та зниженню вмісту ароматичних сполук, запропоновано певний алгоритм.

Використовуючи цей алгоритм для проведення каталітичного піролізу полімерної сировини було запропоновано двохстадійну технологію, яка базується на використанні, на першій стадії процесу, суміш (1:1) цеолітвмісних каталізаторів Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, на другій стадії – каталізатор Ni-H-ZSM-5. Причому, в запропонованих каталізаторах міститься 3,0 % ZnO, 2,0 % Fe₂O₃ та 4,0 % Ni.

В четвертому розділі наведено, результати проведених експериментальних досліджень, які повністю підтверджують раніше висунуту здобувачем гіпотезу про можливість отримання морського палива шляхом каталітичного піролізу полімерної сировини. Так, в лабораторних умовах при реалізації двохстадійного каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини (HDPE та PP), було отримано 68,5 та 70,0 % фракції 180-360(380) °C. Виконаний аналіз групового та індивідуального хімічного складу цієї фракції показав, що незалежно від полімерної сировини, після першого реактора (каталізатор Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5) основну частку (37-39 %) вуглеводнів складають олефіни, що свідчить про інтенсивне протікання реакцій розпаду (молекулярна маса ідентифікованих вуглеводнів складає 118-180 од.) вуглецевого ланцюга полімерної сировини. Наявність в продуктах піролізу 9-13 % нафтенів та 18-19 % ароматичних вуглеводнів є слідством протікання реакцій Дільса-Альдера (наприклад, утворення 4-бутил-циклогексану та 4-циклогексил-циклогексану), диспропорціювання водню та алкілування ароматичних ядер алкенами (наприклад, утворення н-метилстиролу, 1-аліл-4-метил-бензолу та 1,4-диізопропіл-бензолу). Після другого реактору (каталізатор Ni-H-ZSM-5) основу цієї фракції складають бі- та трициклічні голоядерні сполуки ароматичного та нафтенно-ароматичного ряду. Всі сполуки мають більш високу молекулярну масу (142-192 од.). В продуктах піролізу практично відсутні (< 1 %) олефінові вуглеводні в наслідок протікання реакцій гідрування. Також практично відсутні вуглеводні ароматичної будови з довгими аліфатичними радикалами, в наслідок протікання реакції деалкілування. В другому реакторі, відбувається

гідрування ароматичних вуглеводнів (ідентифіковано 9,10-дигідроантрацен, 1,2,3,4-тетра-гідроантрацен, пергідрофлуорен, пергідробенантрен та пергідроантрацен), що впливає на зниження їх загального вмісту на 4 %. Визначенні фізико-хімічні та експлуатаційні показники якості фракцій 180-360(380) °С, згідно з ISO 8217:2017, дозволили їх віднести до марок дистильованих морських палив DMA, DFA, DMZ, DFZ. Також встановлено, що фракції 180-360(380) °С, характеризуються досить високим співвідношенням Н:С (для HDPE – 1,68; для PP – 1,69) та робочою теплотою згоряння (для HDPE – 44,0 МДж/кг; для PP – 44,3 МДж/кг), що дає змогу з них виробляти морське паливо, яке відповідає сучасним екологічним тенденціям (наприклад, декарбонізації промисловості), прийнятим в країнах Європейського Союзу.

В п'ятому розділі на підставі проведених здобувачем теоретичних та експериментальних досліджень, запропоновано технологічну схему виробництва морського палива (MGO), з вторинної полімерної сировини (HDPE та PP) потужністю 200-500 кг/год. за сировиною. Дана схема складається з трьох основних, взаємопов'язаних ділянок: попередньої підготовки полімерної сировини; технологічної переробки полімерної сировини; зберігання та компаундування товарного продукту. Експлуатація даної схеми не потребує використання зовнішнього джерела водню, а процеси гідрування відбуваються лише за рахунок водню, який утворюється при каталітичному піролізі полімерної сировини. Наведено перелік та технічні характеристики основного технологічного обладнання, визначені небезпечні виробничі фактори (небезпечність за NFPA 704 становить 1-2) та джерела їх виникнення. При практичній реалізації запропонованої здобувачем технологічної схеми в умовах реального виробництва, можна отримати: 64-75 % фракції з межами википання 180-360(380) °С; 10-14 % фракції з межами википання п.к.-180 °С; 7-11 % вуглеводневих газів і водню; 7-10 % твердого залишку. Фракція 180-360(380) °С – цільовий продукт виробництва, який використовується при виробництві моторного палива:

морського або автомобільного; фракція п.к.-180 °С використовується як сировина для органічного синтезу або компонент для виробництва автомобільних бензинів; суміш вуглеводневих газів і водню використовується на виробництві як паливо (отримання теплової енергії для реалізації процесу піролізу); твердий залишок – це компонент для виробництва твердих паливних брикетів (якщо зольність твердого залишку перевищує 20 % він використовується як наповнювач при дорожньому будівництві). Розрахунок показників техніко-економічної оцінки ефективності виробництва морського палива з вторинної полімерної сировини шляхом двохстадійного каталітичного піролізу дозволив встановити, що собівартість виробництва 1 т палива складає 21 916,99 грн., рентабельність виробництва знаходиться на рівні 16,0 %, очікуваний економічний ефект дорівнює 2 268,51 грн/т.

Ключові слова: морське паливо; вторинна полімерна сировина; фракції; каталізатор; піроліз; показник якості; фізико-хімічні властивості; експлуатаційні властивості; економічний ефект.

Список наукових праць здобувача:

– наукові статті, опубліковані у наукових виданнях, включених на дату опублікування до переліку наукових фахових видань України:

1. Чернявський А.В., Григоров А.Б. (2022) Паливо для судноплавства, отримане з вторинної полімерної сировини. *Інтегровані технології та енергозбереження*, №4, с. 39-45. URL: <http://ite.khpi.edu.ua/article/view/272042>

2. Чернявський А.В., Григоров А.Б. (2022) Морське паливо з низьким вмістом сірки, перспективи виробництва в Україні. *Вуглехімічний журнал*, №5-6, с. 23-28. URL: https://www.ukhin.org.ua/images/annotation/2022/6/2022-6-ukr_4.pdf

3. Чернявський А.В. , Григоров А.Б. (2023) Диверсифікація джерел вуглеводневої сировини для виробництва моторних палив в Україні. *Вуглехімічний журнал*, №1, с. 24-32. URL: https://www.ukhin.org.ua/images/annotation/2023/1/2023-1-ukr_5.pdf

4. Чернявський А.В., Григоров А.Б. (2023) Експлуатаційні властивості палива для судноплавства, отриманого з вторинної полімерної сировини *Інтегровані технології та енергозбереження*, №1, с. 33-40. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/af84d73c-ea20-44b2-b699-e6ba81ea0374/content>

– опубліковані праці апробаційного характеру::

5. Бузан А.К., Бешимов М., Розмаммедов А., Чернявський А.В., Григоров А.Б. Пути переработки кислого гудрона. «Молодий науковець - 2018». Матеріали IV всеукраїнської наукової конференції студентів (з міжнародною участю), (2018, м. Дніпро). Дніпро: ТОВ «Роял Принт». С. 250-255.

URL: http://globalnauka.com/download/Zbirnik_Naukova_Ukrayina4.pdf

6. Чернявський А.В., Григоров А.Б. Перспективи отримання компонентів автомобільних бензинів з полімерної сировини. *Сучасні технології переробки паливних копалин*. Матеріали V міжнародної науково-технічної конференції, (2022, м. Харків). Харків-Тернопіль: НТУ «ХП», Видавництво «Крок». С. 91. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/9e0d766f-8559-49f6-8737-3c3f9804e7b6/content>

7. Чернявський А.В., Григоров А.Б. Використання полімерної сировини при виробництві моторних палив. *Авіація, промисловість, суспільство*. Матеріали III міжнародної науково-практичної конференції, (2022, м. Кременчук). Кременчук. С. 383-384. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/3fb4a0b7-dc6d-49a5-ad51-51f7b79c18a6/content>

8. Чернявський А.В., Григоров А.Б. Використання вторинних полімерів в виробництві автомобільного бензину. *Materials of the modern research in world science*. Proceedings of the 6th International scientific and practical conference. SPC. (2022, Lviv), С. 270-273. URL: <https://sci-conf.com.ua/wp->

content/uploads/2022/09/MODERN-RESEARCH-IN-WORLD-SCIENCE-4-6.09.2022.pdf

9. Чернявський А.В., Григоров А.Б. Визначення полімерної сировини для виробництва моторних палив. *Перспективи хімії в сучасному світі*. Матеріали II інтернет-конференції молодих вчених, (2022, м. Житомир). Житомир: Видавництво ЖДУ ім. І. Франка. С. 84-85. URL: <http://eprints.zu.edu.ua/34981/1/36.pdf>

10. Чернявський А.В., Григоров А.Б. Використання альтернативної сировини для виробництва морського палива. *Теоретичні та практичні дослідження молодих вчених*. Матеріали XVI міжнародної науково-практичної конференції магістрантів та аспірантів, (2022, м. Харків). Харків : НТУ «ХП». С. 301. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/62846>

11. Чернявський А.В., Григоров А.Б. Отримання морських палив каталітичним піролізом вторинної полімерної сировини. *Автоматизація, електроніка, інформаційно-вимірювальні технології: освіта, наука, практика*. Матеріали IV міжнародної науково-технічної конференції, (2022, м. Харків). Харків: НТУ «ХП». С. 170-171. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/da7ac416-d9bf-45fd-98c4-ca28bfed8d98/content>

12. Чернявський А.В., Григоров А.Б. Технологічна переробка відпрацьованих полімерних виробів. *Майбутній науковець – 2022*. Матеріали XIII всеукраїнської науково-практичної конференції, (2022, м. Київ). Київ. С. 17. URL: https://filelibsnu.at.ua/conference/majbutnij_naukovec_2022.pdf

13. Чернявський А.В., Григоров А.Б. Технологія отримання декарбанізованого моторного палива. *Сталий розвиток: захист навколишнього. Середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування*. Матеріали 8-го міжнародного конгресу, (2023, м. Львів). Львів. С. 16.

URL:

https://science.lpnu.ua/sites/default/files/attachments/2023/feb/29834/zbirnykviiim_izhnarodnyumolodizhnyykongres02-03032023.pdf

14. Чернявський А.В., Григоров А.Б. Використання Fe та Zn при каталітичному піролізі полімерної сировини. *Сучасні технології переробки паливних копалин*. Тези доповідей VI міжнародної науково-технічної конференції, (2023, м. Харків). Харків-Тернопіль: НТУ «ХП», Видавництво «Крок», 2023. С. 117-120. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/64991>

15. Чернявський А.В., Григоров А.Б. Полімерні відходи як джерело сировини для виробництва морського палива. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*. Тези доповідей XXXI міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2023, (2023, м. Харків). Харків: НТУ. С. 621. URL: https://science.kpi.kharkov.ua/wp-content/uploads/2023/05/Zbirnik-tez-MicroCAD-2023-new_compressed-1.pdf

ABSTRACT

Chernyavsky A.V. Thermo-catalytic processing of secondary polymer raw materials into fuel for navigation. - qualification scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 161 - chemical technologies and engineering (16 - chemical engineering and bioengineering). - National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2023.

The dissertation work is aimed at developing a technology for obtaining marine fuels with a high level of physicochemical and operational properties from secondary polymer raw materials.

The object of the study is the process of obtaining marine fuels by catalytic pyrolysis of secondary polymer raw materials.

The subject of the study is the influence of the chemical composition of raw materials, technological modes and process catalysts on the output and properties of marine fuels.

In the dissertation, an important scientific and practical problem is solved regarding the production of marine fuels, which in the level of physico-chemical and operational properties meet the requirements of ISO 8217:2017, by catalytic pyrolysis of secondary polymer raw materials.

The method of critical analysis in Ukraine for composition, properties, raw materials and prospects of production in Ukraine of marine fuels was used. The theoretical substantiation of the choice of scheme, technological modes and catalysts of the process of pyrolysis, was carried out using the method of system analysis and hypothesis-creative method. Experimental research was carried out in the laboratory conditions both according to the indicators given in ISO 8217:2017 and those that are considered to be determined in laboratory practice, according to DSTU, ASTM and ISO methods. The group and individual chemical composition of liquid pyrolysis products was determined using the method of gas chromatomas

spectrometry (GX/MS) on the capillary gas chromatograph GC 2010 Plus, which is quite widely used today in the identification of chemicals today. The definition of Al+Si content was performed using an optical-emission spectrometer with an inductively bound Agilent 5900 ICP-OES plasma. For the statistical processing of the expert data we obtained, the Statistica 10 package was used.

The introduction substantiates the relevance of the chosen topic of the dissertation research; the connection of the work with scientific programs and topics of the department is presented; the goal and main tasks of the research are formulated; the characteristics of the research methods are given; the scientific novelty and practical significance of the obtained results are determined; the personal contribution of the acquirer is determined; presented: approval of the results of the dissertation work, publications, structure and scope of the dissertation.

The first section of the dissertation defines the composition and existing classification of marine fuels, the list is given and analyzed the main quality indicators, which according to ISO 8217:2017, characterize the physicochemical and ex-platitation properties of sea fuels. The main sources of hydrocarbon raw materials and the technology of their pelvis, which can today be used for the production of marine fuels in Ukraine are considered. The prospect of obtaining marine fuel (MGO) with the catalytic pyrolysis of secondary polymer raw materials, represented by high density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP), is substantiated.

The second section presents the materials and reagents used in the dissertation. The research program is presented, which cover all stages of dissertation and is represented by: critical analysis of sources; formulating goals and objectives; determination of raw materials and technology; formulation of research hypothesis; preparation of the selected raw materials; obtaining a pyrolysis catalyst; processing of the selected raw materials; division of products obtained; research of products obtained; processing the received data; assessment of compliance with the standard; Designing production technology. The method of

synthesizing the Zn-H-ZSM-5, Fe-H-ZSM-5 and Ni-H-ZSM-5, which was subsequently used in the catalytic pyrolysis of secondary polymer raw materials on laboratory two-reactor (I reactor: $t=450-470$ °C, $P=0,8-1,0$ MPa, catalyst a mixture (1:1) Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5; II reactor: $t=300-320$ °C, $P=0,3-0,5$ MPa, catalyst – Ni-H-ZSM-5) installation. To evaluate the compliance of the standard, the received liquid products of polymer raw materials and their attribution to a certain brand of distillate sea fuel, the indicators given in ISO 8217:2017, as well as hygroscopicity, the ratio of H:C, working heat of combustion were used. The processing of the obtained experimental data is presented to the Statistica 10.

In the third chapter, the process of pyrolysis of polyolefin raw materials is considered and analyzed. At the same time, it was determined that the primary reactions of pyrolysis include the breaking of polymer chains and the formation of alkanes, olefins, and free radicals, and the secondary reactions include the reaction of the interaction of products formed during the primary reactions. Based on this, we put forward a hypothesis about the possibility of obtaining marine fuel by two-stage catalytic pyrolysis of secondary polymer raw materials. At the same time, it is necessary to control, at the expense of the process temperature and catalysts, the reactions of the decomposition of polymer structures, the synthesis of the obtained intermediate products, polycondensation and compaction, dealkylation and hydrogenation of unsaturated and aromatic compounds. In order to select materials (metals) for the pyrolysis catalyst, which will contribute to lowering the temperature of the process, increasing the yield of liquid pyrolysis products (fractions with boiling points of $180-360(380)$ °C), increasing the H:C ratio in them, and reducing the content of aromatic compounds, it is proposed a certain algorithm. Using this algorithm, a two-stage technology was proposed for the catalytic pyrolysis of polymer raw materials, which is based on the use, in the first stage of the process, of a mixture (1:1) of zeolite-containing catalysts Zn-H-ZSM-5 / Fe-H-ZSM-5, in the second stage – Ni-H-ZSM-5 catalyst. Moreover, the proposed catalysts contain 3.0 % ZnO, 2.0 % Fe₂O₃ and 4.0 % Ni.

The fourth chapter presents the results of the conducted experimental studies, which fully confirm the hypothesis put forward by us earlier about the possibility of obtaining marine fuel by catalytic pyrolysis of polymer raw materials. Thus, in laboratory conditions during the two-stage catalytic pyrolysis of secondary polymer raw materials (HDPE and PP), 68.5 and 70.0 % of the 180-360(380) °C fraction was obtained. The analysis of the group and individual chemical composition of this fraction showed that, regardless of the polymer raw material, after the first reactor (Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5 catalyst), the main share (37-39 %) of hydrocarbons consists of olefins, which indicates the intensive flow of decay reactions (the molecular weight of the identified hydrocarbons is 118-180 units) of the carbon chain of the polymer raw material. The presence of 9-13 % of naphthenes and 18-19 % of aromatic hydrocarbons in the pyrolysis products is a consequence of Diels-Alder reactions (for example, the formation of 4-butyl-cyclohexane and 4-cyclohexyl-cyclohexane), disproportionation of hydrogen and alkylation of aromatic nuclei with alkenes (for example, formation of n-methylstyrene, 1-allyl-4-methyl-benzene and 1,4-diisopropyl-benzene). After the second reactor (Ni-H-ZSM-5 catalyst), the basis of this fraction consists of bi- and tricyclic bare-nuclear compounds of the aromatic and naphthenic-aromatic series. All compounds have a higher molecular weight (142-192 units). The pyrolysis products are practically devoid of (< 1%) olefinic hydrocarbons as a result of hydrogenation reactions. There are also virtually no aromatic hydrocarbons with long aliphatic radicals, as a result of the dealkylation reaction. In the second reactor, aromatic hydrocarbons are hydrogenated (identified as 9,10-dihydroanthracene, 1,2,3,4-tetrahydroanthracene, perhydrofluorene, perhydrophenanthrene and perhydroanthracene), which reduces their total content by 4%. The determined physico-chemical and operational quality indicators of fractions 180-360(380) °C, according to ISO 8217:2017, allowed them to be classified as DMA, DFA, DMZ, DFZ distillate marine fuels. It was also established that fractions of 180-360(380) °C are characterized by a fairly high H:C ratio (for HDPE – 1.68; for PP – 1.69) and working heat of combustion (for

HDPE – 44.0 MJ/kg ; for RR – 44.3 MJ/kg), which makes it possible to produce marine fuel from them, which corresponds to modern environmental trends (for example, decarbonization of industry) adopted in the countries of the European Union.

The fifth section on the basis of the theoretical and experimental studies conducted, the technological scheme of marine fuel production (MGO), from secondary polymer raw materials (HDPE and PP) with a capacity of 200-500 kg/h is presented. According to the raw material. This scheme consists of three main, interrelated areas: preliminary preparation of polymer raw materials; technological processing of polymer raw materials; storage and compounding of a product product. The operation of this scheme does not require the use of an external source of hydrogen, and hydrogenation processes occur only due to hydrogen, which is formed by catalytic pyrolysis of polymer raw materials. The list and technical characteristics of the main technological equipment, dangerous production factors (NFPA 704 is 1-2) and the sources of their outline are determined. In the practical implementation of the technological scheme we have offered in real production, it is possible to obtain: 64-75 % of the fraction with the border boundaries 180-360 (380) ° C; 10-14 % of the fraction with the limits of boiling b.p.-180 °C; 7-11 % of hydrocarbon gases and hydrogen; 7-10 % solid residue. The fraction 180-360 (380) ° C is the target product of production that can be used in the production of motor fuel: marine or automobile; b.p.-180 ° C fraction is used as a raw material for organic synthesis or component for the production of car gasoline; a mixture of hydrocarbon gases and hydrogen is used in production as fuel (obtaining thermal energy for the implementation of the process of pyrolysis); A solid residue is a component for the production of solid fuel briquettes (if the solid residue ash content exceeds 20 % it can be used as a filler in road construction). The calculation of indicators of technical and economic assessment of the efficiency of production of sea fuel from secondary polymer raw materials by two-stage catalytic pyrolysis allowed to establish that the cost of

production of 1 ton of fuel is 21 916,99 UAH, the profitability of production is at the level of 16.0%, the expected economic effect is 2,268.51 UAH /t.

Key words: sea fuel; secondary polymer raw materials; fractions; catalyst; pyrolysis; quality indicator; physicochemical properties; operational properties; economic effect.

List of the applicant's scientific publications:

-scientific papers, in which the main scientific results of the dissertation are published:

1. Chernyavs'kyy A.V., Hryhorov A.B. (2022) Palyvo dlya sudnoplavstva, otrymane z vtorynnoyi polimernoyi syrovyny. *Intehrovani tekhnolohiyi ta enerhozberezhennya*, №4, s. 39-45.

2. Chernyavs'kyy A.V., Hryhorov A.B. (2022) Mors'ke palyvo z nyz'kym vmistom sirky, perspektyvy vyrobnytstva v Ukrayini. *Vuhlekhimichnyy zhurnal*, №5-6, s. 23-28.

3. Chernyavs'kyy A.V., Hryhorov A.B. (2023) Dyversyfikatsiya dzherel vuhlevodnevoyi syrovyny dlya vyrobnytstva motornykh palyv v Ukrayini. *Vuhlekhimichnyy zhurnal*, №1, s. 24-32.

4. Chernyavs'kyy A.V., Hryhorov A.B. (2023) Ekspluatatsiyini vlastyvoli palyva dlya sudnoplavstva, otrymanoho z vtorynnoyi polimernoyi syrovyny. *Intehrovani tekhnolohiyi ta enerhozberezhennya*, №1, s. 33-40.

- published works of approbatory character:

5. Buzan A.K., Byeshymov M., Rozmammyedov A., Chernyavs'kyy A.V., Hryhorov A.B. Puty pererabotky kysloho hudrona. «Molodyy naukovets' -2018». Materialy IV vseukrayins'koyi naukovoyi konferentsiyi studentiv (z mizhnarodnoyu uchastyu), (2018, m. Dnipro). Dnipro: TOV «Royal Prynt». S. 250-255.

URL:

http://globalnauka.com/download/Zbirnik_Naukova_Ukrayina4.pdf

6. Chernyavs'kyy A.V., Hryhorov A.B. Perspektyvy otrymannya komponentiv avtomobil'nykh benzyniv z polimernoyi syrovyny. Suchasni tekhnolohiyi pererobky pal'nykh kopalyn. Materialy V mizhnarodnoyi naukovo-

tekhnichnoyi konferentsiyi, (2022, m. Kharkiv). Kharkiv-Ternopil': NTU «KHPI», Vydavnytstvo «Krok». S. 91. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/9e0d766f-8559-49f6-8737-3c3f9804e7b6/content>

7. Chernyavs'kyi A.V., Hryhorov A.B. Vykorystannya polimernoyi syrovyny pry vyrobnytstvi motornykh palyv. Aviatsiya, promyslovist', suspil'stvo. Materialy III mizhnarodnoyi naukovo-praktychnoyi konferentsiyi, (2022, m. Kremenchuk). Kremenchuk. S. 383-384. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/3fb4a0b7-dc6d-49a5-ad51-51f7b79c18a6/content>

8. Chernyavs'kyi A.V., Hryhorov A.B. Vykorystannya vtorynnykh polimeriv v vyrobnytstvi avtomobil'noho benzynu. Materials of the modern research in world science. Proceedings of the 6th International scientific and practical conference. SPC. (2022, Lviv), S. 270-273. URL: <https://sci-conf.com.ua/wp-content/uploads/2022/09/MODERN-RESEARCH-IN-WORLD-SCIENCE-4-6.09.2022.pdf>

9. Chernyavs'kyi A.V., Hryhorov A.B. Vyznachennya polimernoyi syrovyny dlya vyrobnytstva motornykh palyv. Perspektyvy khimiyi v suchasnomu sviti. Materialy II internet-konferentsiyi molodykh vchenykh, (2022, m. Zhytomyr). Zhytomyr: Vydavnytstvo ZHDU im. I. Franka. S. 84-85. URL: <http://eprints.zu.edu.ua/34981/1/36.pdf>

10. Chernyavs'kyi A.V., Hryhorov A.B. Vykorystannya al'ternatyvnoyi syrovyny dlya vyrobnytstva mors'koho palyva. Teoretychni ta praktychni doslidzhennya molodykh vchenykh. Materialy KHVI mizhnarodnoyi naukovo-praktychnoyi konferentsiyi mahistrantiv ta aspirantiv, (2022, m. Kharkiv). Kharkiv : NTU «KHPI». S. 301. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/62846>

11. Chernyavs'kyi A.V., Hryhorov A.B. Otrymannya mors'kykh palyv katalitychnym pirolizom vtorynnoyi polimernoyi syrovyny. Avtomatyziatsiya, elektronika, informatsiyno-vymiryval'ni tekhnolohiyi: osvita, nauka, praktyka.

Materialy IV mizhnarodoyi naukovo-tekhnichnoyi konferentsiyi, (2022, m. Kharkiv). Kharkiv: NTU «KHPI». S. 170-171. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/da7ac416-d9bf-45fd-98c4-ca28bfed8d98/content>

12. Chernyavs'kyi A.V., Hryhorov A.B. Tekhnolohichna pererobka vidprats'ovanykh polimernykh vyrobiv. Maybutniy naukovets' – 2022. Materialy XIII vseukrayins'koyi naukovo-praktychnoyi konferentsiyi, (2022, m. Kyiv). Kyiv. S. 17. URL: https://filelibsnu.at.ua/conference/majbutnij_naukovec_2022.pdf

13. Chernyavs'kyi A.V., Hryhorov A.B. Tekhnolohiya otrymannya dekarbanizovanoho motornoho palyva. Stalyy rozvytok: zakhyst navkolyshn'oho. Seredovyscha. Enerhooshchadnist'. Zbalansovane pryrodokorystuvannya. Materialy 8-ho mizhnarodnoho konhresu, (2023, m. L'viv). L'viv. S. 16. URL: https://science.lpnu.ua/sites/default/files/attachments/2023/feb/29834/zbirnykviiim_izhnarodnyymolodizhnyykongres02-03032023.pdf

14. Chernyavs'kyi A.V., Hryhorov A.B. Vykorystannya Fe ta Zn pry katalitychnomu pirolizi polimernoyi syrovyny. Suchasni tekhnolohiyi pererobky pal'nykh kopalyn. Tezy dopovidey VI mizhnarodnoyi naukovo-tekhnichnoyi konferentsiyi, (2023, m. Kharkiv). Kharkiv-Ternopil': NTU «KHPI», Vydavnytstvo «Krok», 2023. S. 117-120. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/64991>

15. Chernyavs'kyi A.V., Hryhorov A.B. Polimerni vidkhody yak dzherelo syrovyny dlya vyrobnytstva mors'koho palyva. Informatsiyi tekhnolohiyi: nauka, tekhnika, tekhnolohiya, osvita, zdorov'ya. Tezy dopovidey KHXXHI mizhnarodnoyi naukovo-praktychnoyi konferentsiyi MicroCAD-2023, (2023, m. Kharkiv). Kharkiv: NTU. S. 621. URL: https://science.kpi.kharkov.ua/wp-content/uploads/2023/05/Zbirnik-tez-MicroCAD-2023-new_compressed-1.pdf

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ПРОБЛЕМА ВИРОБНИЦТВА МОРСЬКОГО ПАЛИВА З НИЗЬКИМ ВМІСТОМ СІРКИ	14
1.1 Морське паливо та його склад.....	17
1.2 Класифікація морських палив.....	16
1.3 Диверсифікація джерел вуглеводневої сировини для виробництва морських палив	24
1.4 Перспективи виробництва морського палива з низьким вмістом сірки.	34
1.5 Підбір полімерної сировини при виробництві морських палив з низьким вмістом сірки.....	38
1.6 Висновки до 1 розділу.....	40
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ВИРОБНИЦТВА ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МОРСЬКИХ ПАЛИВ З ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ	43
2.1 Вихідні матеріали дослідження.....	43
2.1.1 Полімерні вироби.....	43
2.1.2 Цеолітний каталізатор H-ZSM-5.....	45
2.2 Допоміжні реактиви.....	48
2.3 Програма досліджень.....	49
2.4 Висновки до 2 розділу.....	58
РОЗДІЛ 3. МЕХАНІЗМ ПІРОЛІЗУ ТА ОБГРУНТУВАННЯ ВИБОРУ КАТАЛІЗАТОРУ ДЛЯ ОТРИМАННЯ МОРСЬКИХ ПАЛИВ З ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ	61
3.1 Механізм піролізу полімерної сировини.....	61
3.2 Вплив каталізатора на перетворення вуглеводнів в процесі піролізу полімерної сировини.....	66

3.3	Визначення складу каталізатора для отримання морського палива з полімерної сировини.....	80
3.4	Висновки до 3 розділу.....	91
РОЗДІЛ 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МОРСЬКОГО ПАЛИВА, ОТРИМАНОГО З ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ.....		
4.1	Формування матеріального балансу процесу піролізу.....	94
4.2	Визначення групового і індивідуального хімічного складу отриманих фракцій.....	95
4.3	Визначення фізико-хімічних та експлуатаційних показників якості отриманих фракцій.....	101
4.4	Визначення співвідношення Н:С для отриманих фракцій.....	119
4.5	Статистична обробка експериментальних даних.....	122
4.6	Висновки до 4 розділу.....	123
РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА МОРСЬКОГО ПАЛИВА НА ОСНОВІ ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ.....		
5.1	Технологічна схема виробництва морського палива з вторинної полімерної сировини.....	126
5.2	Характеристика технологічного обладнання.....	131
5.3	Загальний план розташування обладнання.....	134
5.4	Номенклатура отриманих продуктів та рекомендації, щодо їх подальшого використання.....	136
5.5	Перелік шкідливих та небезпечних виробничих факторів.....	137
5.6	Розрахунок показників техніко-економічної оцінки ефективності виробництва.....	139
5.7	Висновки до 5 розділу.....	148
	ВИСНОВКИ.....	151

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	155
ДОДАТОК А.....	177
ДОДАТОК Б.....	178
ДОДАТОК В.....	179
ДОДАТОК Г.....	182
ДОДАТОК Д	185

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ASTM – Американське міжнародне товариство з випробувань матеріалів

BioE – біоетанол

SCAI – розрахований індекс ароматичності вуглецю

DM – дистилятне морське паливо

HDPE – поліетилен високої густини

ICP-OES – індуктивно зв'язана плазма – оптична емісійна спектроскопія

ISO – міжнародна організація зі стандартів

LDPE – поліетилен низької густини

LS-MGO – морський газойль (паливо) з низьким вмістом сірки

MGO – морський газойль (паливо)

PP – поліпропілен

RM – залишкове морське паливо

ULO – відпрацьовані змащувальні оливи

ГХ – газова хроматографія

ЦІ – цетановий індекс

МС – мас-спектрометрія

ПВХ – полівінілхлорид

ХСП – хлорсульфованих поліетиленів

ВСТУП

Актуальність теми досліджень. Україна відноситься до числа морських держав, де транспортування товарів різних секторів промисловості морським шляхом має дуже важливе значення. При цьому, сталий розвиток цього напрямку економіки не можливий без вирішення ряду питань, основним з яких є проблема, пов'язана із виробництвом та застосуванням якісного палива для судноплавства – marine gasoil (MGO).

Основною проблемою, з якою стикаються вітчизняні нафтопереробні підприємства, є відсутність якісної вуглеводневої сировини, яка буде використана при виробництві палива для судноплавства з низьким вмістом сірки (0,1-0,5 %), зокрема морських палив марок MGO та LS-MGO. Вирішення цієї проблеми знаходиться у площині розширення сировинної бази для виробництва морських палив за рахунок альтернативних джерел вуглеводнів – вторинної сировини, представленою відходами споживання.

Вторинна сировина, зокрема відпрацьовані полімерні вироби з поліетилену високої густини (HDPE) та поліпропілену (PP), є тим сировинним ресурсом, використовуючи який можна значно знизити потребу в імпортуванні як вуглеводневої сировини, так і товарних морських палив, споживання яких в Україні суттєво збільшилося за останнє десятиріччя. Цінність такого ресурсу зумовлена його позитивними властивостями (відсутністю або малим вмістом сірки та хлору, стабільністю, технологічністю, класом небезпеки тощо), а також значними запасами не тільки в різних країнах світу, але і в світовому океані (наприклад, мусорні плямами).

Основним технологічним процесом, який дозволить переробляти означену полімерну сировину в морське паливо, виступає каталітичний піроліз, який за рахунок підбору каталізаторів та варіювання технологічних параметрів процесу (температури та тиску) надасть змогу отримувати

палива високої якості, що відповідають вимогам стандарту ISO 8217:2017 «Petroleum products. Fuels (class F). Specifications of marine fuels».

Таким чином, теоретичні та експериментальні дослідження, пов'язані з технологічною переробкою вторинної полімерної сировини в палива для судноплавства, що відповідають вимогам діючих нормативно-технічних документів є актуальними та визначили напрям дисертаційного дослідження.

Зв'язок роботи з науковими програмами та темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» Національного технічного університету «ХП» відповідно до завдань ініціативного договору «Дослідження процесів переробки промислових та побутових відходів у будівельні та мастильні матеріали» (№ ДР 0120U100597, замовник МОН України) у якому здобувач був виконавцем окремих етапів роботи.

Мета і завдання дослідження. *Метою* дисертаційної роботи є вирішення науково-практичної задачі, присвяченої виробництву морських палив, які за рівнем фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей відповідають вимогам стандарту ISO 8217:2017, шляхом каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини.

Досягнення мети дослідження пов'язано з розв'язанням таких завдань:

1. Провести критичний аналіз існуючої технічної літератури, присвяченої перспективі виробництва морського палива в Україні з вторинної полімерної сировини, визначити вимоги до сировини, технології виробництва та якості кінцевого продукту;

2. Запропонувати схему лабораторної установки каталітичного піролізу визначеної полімерної сировини, виготовити каталізатори піролізу, підготувати лабораторне обладнання для визначення показників якості отриманих продуктів;

3. Керуючись вимогами до якості морського палива, з огляду на механізм протікання хімічних реакції та груповий і індивідуальний хімічний склад отриманих продуктів при каталітичному піролізі полімерної сировини,

теоретично обґрунтувати, технологічні режими та схему процесу, а також склад виготовлених каталізаторів;

4. Визначити технологічну схему, режими та каталізатори, у відповідності до яких, провести в лабораторних умовах каталітичний піроліз полімерної сировини, з встановленням об'ємного виходу та фракційного складу отриманих продуктів;

5. Використовуючи метод газової хромато-мас-спектрометрії (ГХ/МС), для підтвердження теоретичного обґрунтування обраної схеми, режимів та каталізаторів процесу, експериментально встановити груповий та індивідуальний хімічний склад рідких продуктів піролізу;

6. Визначити фізико-хімічні та експлуатаційні показники якості рідких продуктів піролізу, які згідно з ISO 8217:2017, дозволять їх віднести до певних марок дистильованих морських палив;

7. Запропонувати технологічну схему виробництва морського палива (MGO), з вторинної полімерної сировини (HDPE та PP), навести характеристику технологічного обладнання та отриманих продуктів, шкідливих та небезпечних виробничих факторів;

8. Підтвердити доцільність прийнятих здобувачем у дисертаційній роботі технічних рішень шляхом розрахунку показників техніко-економічної оцінки ефективності виробництва морського палива з вторинної полімерної сировини.

Об'єкт дослідження – процес отримання морських палив шляхом каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини.

Предмет дослідження – вплив хімічного складу сировини, технологічних режимів та каталізаторів процесу на вихід та властивості морських палив.

Методи досліджень. При дослідженні стану питання щодо виробництва та підвищення якості морських палив застосовувався метод критичного аналізу.

Теоретичне обґрунтування вибору технології, режимів та каталізаторів для переробки вторинної полімерної сировини в паливо для судноплавства, здійснювалося з використанням гіпотетичного методу наукового дослідження.

Проведення експериментальних досліджень здійснювалося в лабораторних умовах на кафедрі технології переробки нафти, газу та твердого палива Національного технічного університету «Харківського політехнічного інституту» та Українському державному науково-дослідному вуглехімічному інституті «УХІН» (м. Харків) як за показниками, наведеними в ISO 8217:2017, так і тими, що прийнято визначати у лабораторній практиці, згідно методів ДСТУ, ASTM та ISO. Груповий і індивідуальний хімічний склад рідких продуктів піролізу визначався з використанням методу газової хромато-мас-спектрометрії (ГХ/МС) на капілярному газовому хроматографі GC 2010 Plus, фірми Shimadzu, який сьогодні досить широко використовується при ідентифікації хімічних речовин. Визначення вмісту Al+Si проводилось з використанням оптико-емісійного спектрометра з індуктивно зв'язаною плазмою Agilent 5900 ICP-OES. Для статистичної обробки отриманих здобувачем експериментальних даних, використовувався пакет STATISTICA 10.

Наукова новизна отриманих результатів:

Теоретично обґрунтовано да експериментально підтверджено можливість застосування вторинної полімерної сировини, зокрема поліетилену високої густини (HDPE) та поліпропілену (PP) в технології виробництва моторних палив, з високим рівнем фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей.

Вперше:

- досліджено можливість отримання морського палива (MGO) з межами википання 180-360(380) °C та низьким вмістом сірки ($S < 0,1 \%$) шляхом двохстадійного каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини, який поєднує в себе власне процес каталітичного піролізу ($t=450-$

470 °C, P=0,8-1,0 МПа) та гідрування (t=300-320 °C, P=0,3-0,5 МПа) отриманих продуктів;

- представлено алгоритм підбору металів, який дозволяє отримати нові поліфункціональні цеолітовмісні каталізатори з структурою Me-H-ZSM-5, що використовуються у вторинних термо-каталітичних процесах переробки вуглеводневої сировини;

- запропановано при реалізації процесу виробництва морського палива з вторинної полімерної сировини, на стадії каталітичного піролізу використовувати суміш (1:1) синтезованих цеолітовмісних каталізаторів Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5 (з вмістом ZnO – 3,0 %; Fe₂O₃ – 2,0 %), а на стадії гідрування продуктів піролізу – каталізатор Ni-H-ZSM-5 (з вмістом Ni – 4,0 %);

- доведено, що керування реакціями розпаду полімерного ланцюга сировини, синтезу продуктів розпаду, диспропорціювання водню, алкілування та гідрування, які протікають при каталітичному піролізу вторинної полімерної сировини, за обраних умов процесу, дозволило отримати збільшений вихід (68-70 %) частково декарбанізованого (H:C=1,68-1,69) та деароматизованого (вміст ароматичних сполук в межах 12-13 %) морського палива.

Практичне значення отриманих результатів для технології палива полягає в наступному:

- розроблено методику експериментального синтезування цеолітовмісних каталізаторів Zn-H-ZSM-5, Fe-H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5, які дозволяють проводити термо-каталітичну переробку вуглеводневої сировини при порівняно низьких температурах (450-470 °C);

- запропоновано технологічну схему виробництва морського палива (MGO), з вторинної полімерної сировини (HDPE та PP), потужністю 200-500 кг/год. за сировиною, яка складається з трьох основних, взаємопов'язаних ділянок: попередньої підготовки полімерної сировини; технологічної переробки полімерної сировини; зберігання та компаундування товарного

продукту. Експлуатація даної схеми не потребує використання зовнішнього джерела водню, а процеси гідрування відбуваються лише за рахунок водню, який утворюється при каталітичному піролізі полімерної сировини;

- розрахунок показників техніко-економічної оцінки ефективності виробництва морського палива з вторинної полімерної сировини на базі нормативних документів дозволив встановити, що собівартість виробництва 1 т палива складає 21 916,99 грн., рентабельність виробництва знаходиться на рівні 16,00 %, очікуваний економічний ефект дорівнює 2 268,51 грн/т;

- результати дисертаційної роботи впроваджені на підприємствах ТОВ «СТІНМАШ» (м. Харків), ТОВ «Укрчем» (м. Харків), а також в навчальному процесі на кафедрі технології переробки нафти, газу і твердого палива НТУ «ХП» у матеріалах навчальних дисциплін «Альтернативні види палива», «Рециклінг та енергозбереження в галузі» за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» (Додаток Г).

Особистий внесок здобувача. Здобувачем здійснено критичний аналіз як вітчизняних, так і закордонних джерел технічної інформації, присвячених вибору сировини, сучасним технологіям виробництва та показником якості морських палив. Здобувач особисто провів усі експериментальні дослідження та статистичну обробку отриманих результатів, а їх інтерпретацію та формулювання висновків дисертаційної роботи, здійснено здобувачем спільно з науковим керівником. Наукові результати, що викладені у дисертаційній роботі, отримані здобувачем самостійно.

У наукових роботах, написаних у співавторстві, безпосередньо здобувачем виконано наступне:

в [1] – досліджено фізико-хімічні властивості зразків морських палив, отриманих лабораторним піролізом вторинної полімерної сировини;

в [2] – досліджено та сформульовано основні напрямки виробництва морських палив з низьким вмістом сірки;

в [3] – визначено основні джерела вуглеводневої сировини для виробництва морського палива, проаналізовано їх переваги та недоліки;

в [4] – визначено вплив фракційного та елементного складу проб морських палив на їх експлуатаційні властивості;

в [5] – розглянуто можливість технологічної переробки кислого гудрону в моторні палива;

в [6] – визначено перспективи розвитку отримання автомобільних бензинів з вторинної полімерної сировини;

в [7] – визначено можливість інтенсифікації спікання керамічних матеріалів на основі цельзіану;

в [8] – досліджено технологічні прийоми отримання моторних палив з полімерної сировини;

в [9] – розроблено критерії підбору та подальшого використання полімерної сировини в технології палива;

в [10] – досліджено джерела та визначено їх перспективність щодо виробництва морських палив;

в [11] – досліджено можливість використання технології каталітичного піролізу полімерної сировини для виробництва морських палив з низьким вмістом сірки;

в [12] – вивчено основні та перспективні напрямки переробки вторинної полімерної сировини;

в [13] – розглянуто можливість отримання з наявної в Україні сировини, морського палива з максимальним значенням співвідношення Н:С;

в [14] – запропоновано використання Fe та Zn при каталітичному піролізі полімерної сировини;

в [15] – вивчено перспективність та особливості застосування полімерної сировини у виробництві морського палива.

Апробація результатів дисертації. Дослідження, що представлені в дисертаційній роботі, обговорювалися на: IV Всеукраїнська наукова конференція студентів «Наукова Україна» (м. Дніпро, 2018р.); V Міжнародна заочна науково-технічна конференція з сучасних технологій переробки паливних копалин (м. Харків, 2022р.); III Міжнародна науково-практична

конференція «Авіація, промисловість, суспільство» (м. Кременчук, 2022р.); 6-th International scientific and practical conference «Materials of the modern research in world science» (м. Львів, 2022); II інтернет-конференція молодих вчених «Перспективи хімії в сучасному світі» (м. Житомир, 2022р.); XVI Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів «Теоретичні та практичні дослідження молодих вчених» (м. Харків, 2022р.); IV Міжнародна науково-технічна конференція «Автоматизація, електроніка, інформаційно-вимірювальні технології: освіта, наука, практика» (м. Харків, 2022р.); XIII Всеукраїнська науково-практична конференція «Майбутній науковець» (м. Київ, 2022р.); 8-й Міжнародний молодіжний конгрес «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (м. Львів, 2023р.); VI Міжнародна заочна науково-технічна конференція з сучасних технологій переробки паливних копалин (м. Харків, 2023р.), XXXI Міжнародна науково-практична конференція «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2023р.).

Публікації. Основні матеріали дисертаційної роботи представлені у 15 друкованих працях, в тому числі: 4 статті у наукових фахових видань України та у 11 матеріалах міжнародних та всеукраїнських конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із анотації двома мовами, переліку умовних позначень, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації складає 187 сторінок, з них: 45 рисунків по тексту; 1 рисунок на 1окремій сторінці; 16 таблиць по тексту; 6 таблиць на 6 окремих сторінках; список використаних джерел зі 192 найменування на 22 сторінках; 5 додатків на 11 сторінках.

РОЗДІЛ 1

ПРОБЛЕМА ВИРОБНИЦТВА МОРСЬКОГО ПАЛИВА З НИЗЬКИМ ВМІСТОМ СІРКИ

1.1 Морське паливо та його склад

Одним з основних видів палив для судноплавства є морське паливо або *marine gasoil* (MGO), яке одержують із дизельних фракцій нафти, шляхом додавання легких газойлів вторинних процесів нафтопереробки чи вакуумних дистилатів. Від дизельного палива його відрізняє більш важкий фракційний склад, висока густина та підвищений вміст сірчистих сполук. Морське паливо використовується для заправки газотурбінних та дизельних середньо- та високооборотних енергетичних установок морського та річкового транспорту [1-3].

Сьогодні, морське паливо за об'єми споживання відноситься числа палив, що характеризуються значним попитом. Причому, за останні роки споживання морського палива, у порівнянні з іншими видами палива, стрімко збільшуються, завдяки зростанню темпів розвитку суднобудівної та судноремонтної галузей промисловості (див. ДОДАТКУ А) [4].

Характеристики морських палив залежать, насамперед, від вихідної нафти з якої їх отримують на нафтопереробних заводах (НПЗ). Причому, згідно законодавства України, морське паливо може відповідати як міжнародним стандартам (наприклад, ISO), так і виготовляться згідно з технічними умовами, прийнятими на кожному конкретному НПЗ.

Так, морське паливо отримують шляхом компаундування певних фракцій нафти, які мають різні температури початку кипіння: 180 °С, 210 °С; 250 °С; 300(320) °С.

Основною умовою при виробництві морських палив, які є сумішшю фракцій – це забезпечення їх стабільності (фізичної та хімічної), що

досягається шляхом підбору співвідношення кількісного вмісту легких дистильованих і важких компонентів [5].

Відомо, що існує певна межа кількісного вмісту легкого компонента в суміші, вище якої порушується стабільність палива. При цьому, асфальто-смолисті речовини, які зазвичай присутні в важких компонентах, у вигляді міцел розміром до 1 мкм, починають коагулювати у більш великі утворення (згущення, плівки тощо) [6].

Відповідно до сучасних технологій виробництва морських палив, в їх складі разом з дистильованими фракціями можуть міститися наступні важкі компоненти: мазути; паливо технологічне; вакуумний газойль; термогазойль; важкі моторні палива; кубові залишки окремих нафтопереробних і хімічних виробництв.

В морському паливі завдяки використанню важких компонентів, можуть міститися парафіни, асфальтени та смоли – домішки, що погіршують низькотемпературні властивості (температуру фільтрації та застигання) та ускладнюють його застосування, транспортування, перекачування та зберігання.

З метою спрощення процедури використання та підвищення якості морських палив, до їх складу виробники іноді додають наступні присадки [7-9]:

1) Депресорні (наприклад, Difron 3970) або депресорно-диспергуючі присадки (наприклад, Difron 389, CP 7404, EMDFA 462), які знижують граничну температуру фільтрованості, температури застигання морських палив. Даний тип присадок, зменшує розмір кристалів парафіну та модифікує їх форму для запобігання росту з'єднаних між собою кристалів. Звичайний рівень депресорної присадки у паливі коливається в межах від 100 ppm до 600 ppm, депресорно-диспергуючої – в межах від 100 ppm до 600 ppm (в залежності від характеристик палива).

2) Поглиначі сірководню та меркаптанів (наприклад, Difron M130, Difron S420). Присадки не містять галогенів, та призначені для поглинання летючих меркаптанів і сірководню, що містяться в морському паливі, з

метою зниження потрапляння цих сполук, до навколишнього середовища. Середній вміст присадки у паливі знаходиться на рівні масового відношення присадки до сумарного вмісту меркаптанів і сірководню, і складає 3:1. Стандартні дозування знаходяться в діапазоні від 50 ppm до 700 ppm.

3) Деемульгатори (наприклад, Difron 9425, Gas-Shok Plus, Sta-Bil Marine). Призначені для відокремлення морського палива від води або поглинання вологи з палива. Присадки такого типу, зазвичай можна додавати в кількості від 200 ppm до 1000 ppm (в залежності від глибини зневоднення палива).

4) Активатори горіння (наприклад, Difron 501, Ultra HF, AC 2015A Additive, EMDFA 462). Застосовується для збільшення ефективності використання морських палив, підвищуючи повноту його згорання та знижуючи питому витрату. Також, при використанні присадок, знижується димність і шумність двигуна, а його робота стає більш стабільною. Дозування присадки такого типу, зазвичай становить 200-1000 ppm і залежить від вихідного цетанового індексу, який потрібно досягти.

5) Присадки, що підвищують змащувальну здатність палив (наприклад, Difron LT345, PC32, AC 2015A Additive). Такі присадки необхідні для запобігання зносу елементів паливної системи. Вони значно збільшують ресурс паливної системи за рахунок компенсації низького вмісту сірки в паливі та утворення на металевих поверхнях тертя стійкої змащувальної плівки. Вміст таких присадок в паливі коливається в межах 50-200 ppm.

6) Антикорозійні присадки в морському паливі використовують для боротьби з ванадієвою корозією. Для цього використовують гідроокис магнію $Mg(OH)_2$ і гідроокис алюмінію $Al(OH)_3$ у вигляді колоїдної дисперсії в оливі. Ці присадки вступають в реакцію з ванадієм в процесі згорання палива, утворюючи сполуки, температура плавлення яких вище, ніж у пентакису ванадію (V_2O_5). В морське паливо, що містить не більше 0,0002 % ванадію, присадки, як правило, не додають.

1.2 Класифікація морських палив

Морське паливо поділяється на 2 типи: дистилатне (DM) та залишкове (RM) [10, 11]. Відповідно, морські палива є легкими або важкими. Вимоги до них, і до інших регламентує ISO 8217:2017. Petroleum products. Fuels (class F). Specifications of marine fuels.

Дистилати (легкі) морські палива відносяться до малов'язких палив та є світлим нафтопродуктом.

Виробляють дистилати наступних марок: DMX; DMA; DFA; DMZ; DFZ; DMB; DFB.

Вони можуть поділятися на види за сезонністю: літнє або зимове. Паливо DX – високоякісний дистилат, призначений для використання в двигунах рятувальних шлюпок. Паливо DA – високоякісний дистилат (Gas Oil або Marine Oil). Паливо DB – основний сорт дистилатного палива, що застосовується в суднових дизелях. Воно має темніший колір у порівнянні з паливами DX і DA. Паливо DB називають Marine Diesel Oil (MDO). Паливо DC також входить до групи MDO, але потребує більш ефективної підготовки, включаючи і підігрів.

Класифікація морських палив заснована на відмінності їх фізико-хімічних та експлуатаційних характеристик, відповідно до жорстких вимог, які висуваються до їх якості.

Для обґрунтування дисертаційного дослідження проаналізовано наступні класи морського палива та показники за якими визначають їх відповідність існуючим вимогам ISO 8217:2017:

Дистилатні палива:

- Кінематична в'язкість (ν , мм²/с) – характеризує внутрішнє тертя шарів рідини і є мірою опору течії. Чим менше в'язкість палив, тим надійніше їх подача, краще фільтрування та низькотемпературні властивості. Однак при занадто малій в'язкості, починається протікання палива крізь зазори секцій насосу і форсунок, що призводить до зниження коефіцієнту подачі насосу.

При цьому погіршуються змащувальні властивості палива, що призводить до збільшення зносу плунжерних пар. Середнє значення кінематичної в'язкості згідно стандарту, збільшується від DMX (1,4-5,5 мм²/с) до DMB, DFB (2-11 мм²/с).

- Густина (ρ , кг/м³) – це питома вага палива, а саме кількість маси в одиниці об'єму. Густина палива суттєво впливає на процес сумішоутворення та витрату палива. Вона також часто використовується при проведенні розрахунків процесів, обладнання, товарно-транспортних операцій. Густина морських палив визначається при 15 °С і змінюється від 890 кг/м³ для DMA до 900 кг/м³ для DMB, DFB.

- Залишок мікрowęглецю при 10 % залишку ($x_{зм}$, %) та мікрowęглецевий залишок (x_z , %) є досить специфічними показниками, пов'язаними з оцінкою шкідливих викидів вуглецю (C) та його сполук (CO, CO₂) до навколишнього середовища, які утворюються під час згоряння морських палив. Вони визначаються за методом ASTM D6751. Залишок мікрowęглецю при 10% залишку для палив марок DMX, DMA, DFA, DMZ, DFZ, DMB, DFB не повинен перевищувати 0,3 %.

- Вміст води (w , %) характеризує наявність в морському паливі води. Враховуючи специфічні умови експлуатації такого виду палив, даний показник має важливе експлуатаційне значення. Максимальний вміст води в паливах марок DMB, DFB повинен не перевищувати 0,3 %.

- Вміст золи (A , %) – відноситься до числа найважливіших показників якості морських палив. Характеризує наявність мінеральної частини (оксидів металів, часточок пилу тощо) в складі морського палива, яка залишається після його згоряння. Зола, як і вода вважається енергетичним баластом палива. Максимальний вміст золи для всіх марок морського палива не повинен перевищувати 0,01 %.

- Вміст сірки (S , %) в морських паливах відноситься до екологічних характеристик. Її максимальне значення нормується від 1,0 % для палива марки DMX, DMA, DFA, DMZ, DFZ до 1,5 % для палив марок DMB, DFB.

- Температура спалаху (t_{cn} , °C) морського палива характеризує наявність в паливі летких домішок, які можуть потрапляти до складу палива при порушенні технологічних режимів його виробництва, порушень норм та правил його зберігання, транспортування та перекачування. Температура спалаху морських палив повинна становити не менше ніж 60 °C. Виключенням є паливо марки DMX для якого мінімальне значення температури спалаху знаходиться на рівні 43 °C.

- Температура застигання ($t_{заст}$, °C) морського палива характеризує його низько-температурні властивості. Вона повинна бути не вище за -6 °C для зимових сортів палива DMA, DFA, DMZ, DFZ та 0 °C для зимового сорту палив DMB, DFB. Температура застигання літніх сортів палив DMA, DFA, DMZ, DFZ не повинна бути вище ніж 0 °C, а для сортів палив DMB, DFB – вище за 6 °C.

- Температура помутніння ($t_{ном}$, °C) морського палива характеризує низько-температурні властивості та визначає температуру при якій, паливо починає втрачати прозорість. Вона, як правило, передує температурі застигання. Температура помутніння палива DMX, не залежно від його сезонного сорту, повинна бути не вище за -16 °C. Для інших марок морського палива цей показник не нормується.

- Гранична температура фільтрованості ($t_{сп.ф.}$, °C) морського палива є показником надійної експлуатації транспортного засобу та характеризує здатність палива прокачуватися по паливній системі при негативних температурах. Для всіх марок морських палив вона не нормується, але для таких сортів палива як DMA, DFA, DMZ, DFZ її визначення є обов'язковим.

- Цетановий індекс (ЦІ, од.) характеризує самозаймання морського палива і здатність його до рівномірного горіння. У разі низького цетанового індексу відбувається запізнення самозаймання палива і швидке горіння. Чим вище цетановий індекс палива, тим коротший період його займання, і тим легше запускається двигун. При цьому, прискорюється робота двигуна і значно збільшується його потужність. Мінімальний цетановий індекс для

палив марок DMX – 45, DMB – 35, для решти – 40. Цетановий індекс розраховується за формулою, представленою в роботі [12] та за допомогою номограми ASTM D 976.

- Кислотне число (X , мг КОН/г) характеризує наявність в паливі кислих компонентів (нафтонових, карбонових та оксікарбонових кислот, фенолів тощо), які погіршують роботу паливної апаратури, циліндрів, підшипників та інших деталей двигуна і скорочують строк їх експлуатації. Встановлено зв'язок кислотного числа з кількістю нагару і закоксованістю форсунок. Кислотне число морських палив не залежно від марки, повинне не перевищувати 0,5 мг КОН/ г.

- Окислювальна стабільність (K , г/м³) характеризує здатність палива зберігати свої властивості під дією зовнішніх факторів. При тривалому зберіганні палива воно окислюється киснем повітря. При цьому, відбувається зміна кольору палива – воно темніє, підвищується кислотне число і збільшується вміст смолистих речовин. Наявність в складі палива ненасичених сполук, включаючи діолефіни і діциклоолефіни, а також вміст сірчанних, азотистих і гетероатомних сполук, сприяє протіканню в паливі окислювальної полімеризації та поліконденсації. Окислювальна стабільність оцінюється за кількістю осаду в паливі, який утворюється при дослідженні в стандартних умовах (ASTM D 2274). Для морських палив усіх марок вона не повинна перевищувати 25 г/м³.

- Змащувальні властивості палива дозволяють істотно знизити показники сили тертя при його подачі по паливній системі. Підвищення змащувальних характеристик палива можна забезпечити за рахунок використання сірки та її сполук. Але, з огляду на екологічні вимоги до морських палив, її вміст суттєво обмежується, що зумовило, для підвищення змащувальної здатності морських палив, використання присадок. Змащувальна здатність морських палив, визначається за діаметром плями зносу (D , мм), яка утворюється в результаті тертя металевих шарика по нерухомій металевій пластині, яка повністю занурена в паливо при точно

визначених умовах випробування. Для усіх марок морських палив ця величина при 60 °С, становить 520 од.

- Вміст сірководню (X_{H_2S} , мг/кг) в морському паливі є досить негативним явищем: по-перше, сірководень є сильною отрутою, по-друге – викликає сильну корозію резервуарів, трубопроводів та паливної апаратури і, нарешті, – це причина сильного неприємного запаху. Такий запах, не властивий товарному паливу та значно ускладнює його реалізацію. Вміст сірководню в морських паливах усіх марок повинен не перевищувати 2,0 мг/кг.

- Зовнішній вигляд морських дистилятних палив, незважаючи на їх марку повинен бути прозорим та світлим.

Залишкові палива:

Залишкові палива представляють собою продукт після вилучення з нафти усіх дистилятних фракцій, що википають за температур до 360(380) °С. Даний вид палива, разом з дистилятним досить широко використовується як морське паливо.

В основу міжнародної класифікації залишкових морських палив (RM) покладено максимально припустиме цифрове значення в'язкості палива при 50 °С.

Згідно цієї класифікації розрізняють: RMA 10; RMB 30; RMD 80; RME 180; RMG 180; RMG 380; RMG 500; RMG 700; RМК 380; RМК 500; RМК 700.

Для залишкових морських палив визначаються ті ж самі показники, що і для дистилятних палив: кінематична в'язкість при 50 °С (від 10 мм²/с для RMA 10 до 700 мм²/с для RМК 700), густина при 15 °С (від 920 кг/м³ для RMA 10 до 1100 кг/м³ для RМК 380, RМК 500, RМК 700), мікровуглецевий залишок (від 2,5 % для RMA 10 до 20 % для RМК 700), зольність (від 0,040 % для RMA 10 до 0,150 % для RМК 380, RМК 500, RМК 700), вміст води (для RMA 10, не вище 0,30 % для усіх інших палив не вище 0,50 %) і сірки (відповідно вимогам законодавства, або визначеним покупцем), температура

застигання (літні палива: RMA 10, не вище 6 °С для усіх інших палив не вище 30 °С; зимові палива: RMA 10, не вище 0 °С для усіх інших палив не вище 30 °С), температура спалаху (не залежно від марки, повинне не бути нижче ніж 60 °С), кислотне число (не залежно від марки, не повинне перевищувати 2,5 мг КОН/100 г), вміст сірководню (для усіх марок палива не повинен перевищувати 2,0 мг/кг).

Також, окрім означених вище показників, додатково визначають вміст різних шкідливих домішок:

- Сумарний вміст алюмінію і кремнію (X , мг/кг) у вигляді дрібних частинок становить серйозну проблему для двигунів внутрішнього згорання. Наявність в паливах часточок цих елементів пов'язано з тим, що деякі компоненти палив отримують за технологією каталітичного крекінгу на цеолітах, при якому до кінцевих продуктів може потрапляти каталізаторний (алюмосилікатний) пил [13]. Деякі частинки мають надзвичайно високу твердість – до 8,2 одиниць за шкалою Мооса, і легко здатні викликати абразивний знос металевих поверхонь. Наявність абразивних часточок у складі палива у високих концентраціях призводить до важкого, катастрофічного пошкодження двигуна та системи його живлення за надзвичайно короткий період. Отже, зважаючи на це, сумарний вміст алюмінію і кремнію для морських палив, повинен не виходити за встановлені межі: від 25 мг/кг для RMA 10 до 60 мг/кг для RМК 700.

- Вміст натрію (X_{Na} , мг/кг) та ванадію (X_V , мг/кг) у паливі має велике значення та є причиною високотемпературної корозії на найбільш гарячих металевих поверхнях (наприклад, поверхні вихлопних клапанів у дизельних двигунах, трубок пароперегрівачів у котлах) [14-16]. При одночасному вмісті ванадію та натрію в паливі утворюються ванадати натрію ($NaVO_3$) з температурою плавлення приблизно 630 °С, які можуть спричинити шлакування та корозію. Ці речовини викликають розм'якшення шарів оксидів, які зазвичай захищають металеві поверхні, тим самим, викликаючи корозійне пошкодження більшості металів, тому вміст натрію повинен

складати не більше 0,33 % від вмісту ванадію. Як правило, ванадій міститься в асфальтосмолистій частині палива [17-19]. Зважаючи на негативний вплив натрію та ванадію при використанні палива, вміст натрію для палив марок RMA 10, RME 180, обмежують на рівні 50 мг/кг; для марок RMB 30, RMD 80 та усіх марок RMG і RMK, обмежують на рівні 100 мг/кг. Вміст ванадію для морських палив коливається в межах, від 50 мг/кг для RMA 10 до 450 мг/кг для RMK 700.

- Загальна кількість осаду (X , %) при зберіганні пов'язана з наявністю в складі морських палив частинок механічних домішок, що описані вище. Також, досить значний вплив на кількість нерозчинного осаду, що утворюється у паливі чинить концентрація сіркоорганічних сполук та кисню як у газовому середовищі над паливом, так і розчиненого в паливі. З підвищенням концентрації сіркоорганічних сполук у паливі, посилюється їх негативний вплив на термічну стабільність палива. Максимальна загальна кількість осаду для всіх марок морських палив, складає 0,10 %.

- Індекс ароматичності вуглецю ($CCAI$, од.) – це розрахований індекс, який є показником якості займання залишкового рідкого палива. Величина цього індексу, зазвичай знаходиться в межах від 800 до 880. Чим нижче значення, тим краще якість запалення паливно-повітряної суміші. Паливо з $CCAI$ вище 880 часто є проблематичним або навіть непридатним для використання в дизельному двигуні. Величина $CCAI$ розраховується за методом, наведеним в роботі [20].

- Вміст відпрацьованих олив (ULO , %). Зазвичай залишкові морські палива в своєму складі не містять відпрацьованих олив, які можуть додаватися з метою економії палива та в рамках програми з утилізації відпрацьованих промислових відходів. Але, в деяких випадках, це дозволяється якщо виконується одна з наступних умов:

$$\text{вміст кальцію} > 30 \text{ мг/кг і цинку} > 15 \text{ мг/кг} \quad (1.1)$$

або

$$\text{вміст кальцію} > 30 \text{ мг/кг і фосфору} > 15 \text{ мг/кг} \quad (1.2)$$

1.3 Диверсифікація джерел вуглеводневої сировини для виробництва морських палив

Диверсифікації джерел вуглеводневої сировини передбачає розширення її номенклатури за рахунок використання альтернативної сировини, яка раніше ніколи не використовувалася в технології виробництва моторних палив в промислових масштабах. Основними вимогами до такої сировини є її наявність, що здатна забезпечити промислові обсяги виробництва палива, подібність вуглеводневого складу до нафтового, технологічність та безпечність для навколишнього середовища та здоров'я людини. Структурна блок схема яка відображає різні види вуглеводневої сировини, які можна рекомендувати для виробництва моторних палив, представлено на рис. 1.1 [21].

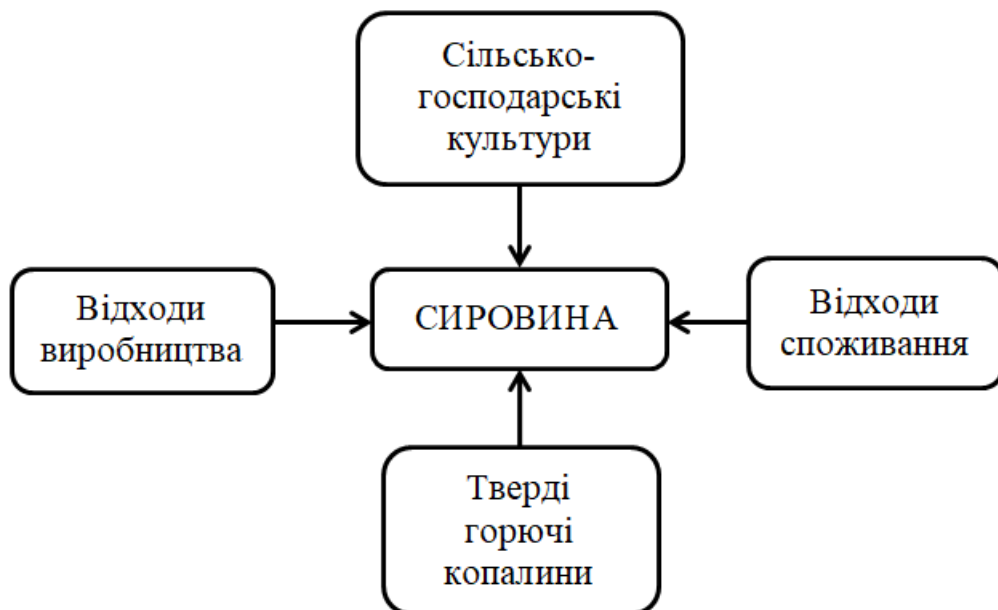


Рисунок 1.1 – Види вуглеводневої сировини для виробництва морського палива

Сільськогосподарські культури. Одним з основних джерел сировини для виробництва моторних палив (див. рис. 1.1) виступають сільськогосподарські культури. В першу чергу, до цього джерела відносяться

культури які використовуються як сировина для виробництва етилового спирту. Етиловий спирт (біоетанол) виступає як самостійне паливо, так і добавка, що поліпшує екологічні та експлуатаційні властивості моторних палив, наприклад дизельних.

Так, при додаванні біоетанолу (BioE) до дизельних палив, має переваги, пов'язані з поліпшеними, миючими та низькотемпературними (температура застигання $-114,1$ °C) властивостями а також з зниженим викидами монооксиду вуглецю (CO) на 10 % [22-24].

Так, в роботі [25] проведені дослідження в яких до товарного дизельного палива додавали суміш спиртової фракції (СФ) і сивушної олії (СО). При цьому, було встановлено, що при додаванні 10-12 % цих добавок до дизельного палива, полегшується його фракційний склад та збільшується цетанове число. Також, відбувається зниження густини, в'язкості, температури початку кипіння та википання 10 та 50 % палива. Це, у свою чергу, призводить до поліпшення запуску двигуна; сприяє полегшенню розпилення палива.

На сьогоднішній день, за обсягами виробництва та споживання біоетанолу в якості самостійного палива або добавок до нафтових палив, світовими лідерами є США, Бразилія та Китай. В країнах Європейського Союзу (ЄС) біоетанол складає не більше ніж 10 % від моторних палив [26].

Також, серед сільськогосподарських культур слід відмітити і ріпак – однорічна олійна рослина родини, що використовується в виробництві біодизельного палива. Таке паливо є екологічнішим, що зумовлено меншою кількістю шкідливих викидів (на 8–10 % менше викидів окису вуглецю, майже на 50 % менше сажі та в 20-40 разів менше викидів оксидів сірки, у порівнянні з звичайним дизельним паливом) до навколишнього середовища при його згорянні [27, 28].

До негативних моментів, що виникають при використанні біодизельного палива можна віднести: збільшення на 10 % у продуктах згорання окислів азоту; підвищена агресивність палива до елементів

паливної апаратури; важкий фракційний склад палива, що сприяє розрідженню біодизельним паливом, змащувальної оливи; підвищення рівня шуму і димності двигуна; погіршені низькотемпературні властивості; велика гігроскопічність; загроза розвитку мікроорганізмів [29].

Загальна технологія виробництва біопалива в Україні представлена у вигляді структурної блок-схеми, що наведена на рис. 1.2.

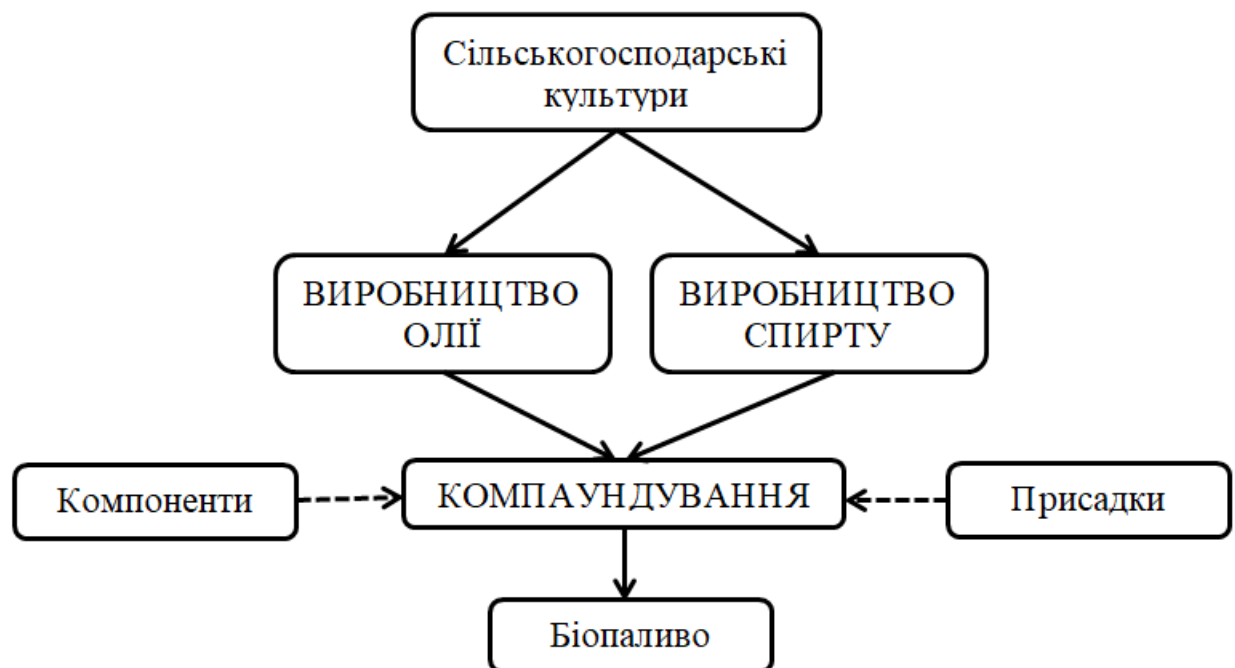


Рисунок 1.2 – Загальна схема виробництва моторного біопалива

Загальним суттєвим недоліком усіх видів спиртовмісних біопалива, є їх висока гігроскопічність, що є неприпустимим особливо для морських палив, з огляду на умови їх використання.

Тверді горючі копалини. Історія виробництва синтетичних моторних палив з твердих горючих копалин (вугілля, лігніту) відома з середини 30-х років ХХ сторіччя. Для цього використовувався процес каталітичної гідрогенізації методом Бергіуса, під тиском 250–300 атм. і при температурах 400–600 °С. В якості каталізатору використовували сульфід вольфраму, молібдену, нікелю та заліза.

В якості компонентів моторних палив в роботі [30] запропоновано використовувати фракції продуктів гідрогенізації бурого вугілля Кансько-Ачинського басейну.

Так, встановлено, що гідроочищена фракція з температурою кипіння 30-400 °С у своєму складі містить парафінові, нафтеніві та ароматичні вуглеводні у співвідношенні 36:44:20 мас. %. Серед парафінових вуглеводнів переважають н-алкани (82 %). Нафтеніві вуглеводні представлені моно- (35 %), бі- (30 %), три- (21 %), тетра- (11 %) та пентациклічними (3 %) структурами, концентрація яких поступово знижується при переході від моно- до пентациклічних сполук. Ароматичні вуглеводні містять у своєму складі 83 % моно-, 16 % би- та 1 % трициклічних сполук.

Ще одним методом отримати сировину для виробництва синтетичних моторних палив є газифікація вугілля – перетворення його органічної частини в горючі гази при високотемпературному (1000-2000 °С) нагріванні з окислювачем (киснем, повітрям, водяною парою, CO₂ або їх сумішами). Продуктом цього процесу виступає газ, який містить H₂, CO та CH₄ [31]. Далі, CO і H₂ можуть бути використані для синтезу компонентів моторних палив за Фішером-Тропшем. Метод Фішера-Тропша сьогодні, широко використовується компанії Sasol, підприємства якої розташовані в Південно африканській республіці (ПАР). Так, наприклад один з напрямків синтезу за Фішером-Тропшем передбачає протікання процесу на нікелевих (Ni-Mn-Al₂O₃, сплаві Ni-Si-Mn) або кобальтових каталізаторах (Co-ThO₂ або Co-ThO₂-MgO) при температурі 175-215 °С, тиску 0,1-1,5 МПа. У цьому випадку вихід вуглеводнів становить 100-180 см³ / 1 м³ вихідної газової суміші.

Продуктами синтезу виступають: бензинова фракція (п.к.-150 °С) з виходом 20-24 %; керосинова фракція (150-200 °С) з виходом 12-15 %; дизельна фракція (250-300 °С) з виходом біля 25 %; парафіни з виходом 34-42 %. В основному всі фракції містять алкани нормальної будови а бензинова фракція містить 8- 40 % олефінів [32].

До недоліків технологій з переробки твердих горючих копалин відноситься мала керованість процесу (наприклад, при газифікації), високі температури і тиск процесу, використання складного заводського обладнання та вартісних каталізаторів. Загальна технологія виробництва моторного палива з твердих горючих копалин, представлена на рис. 1.3.

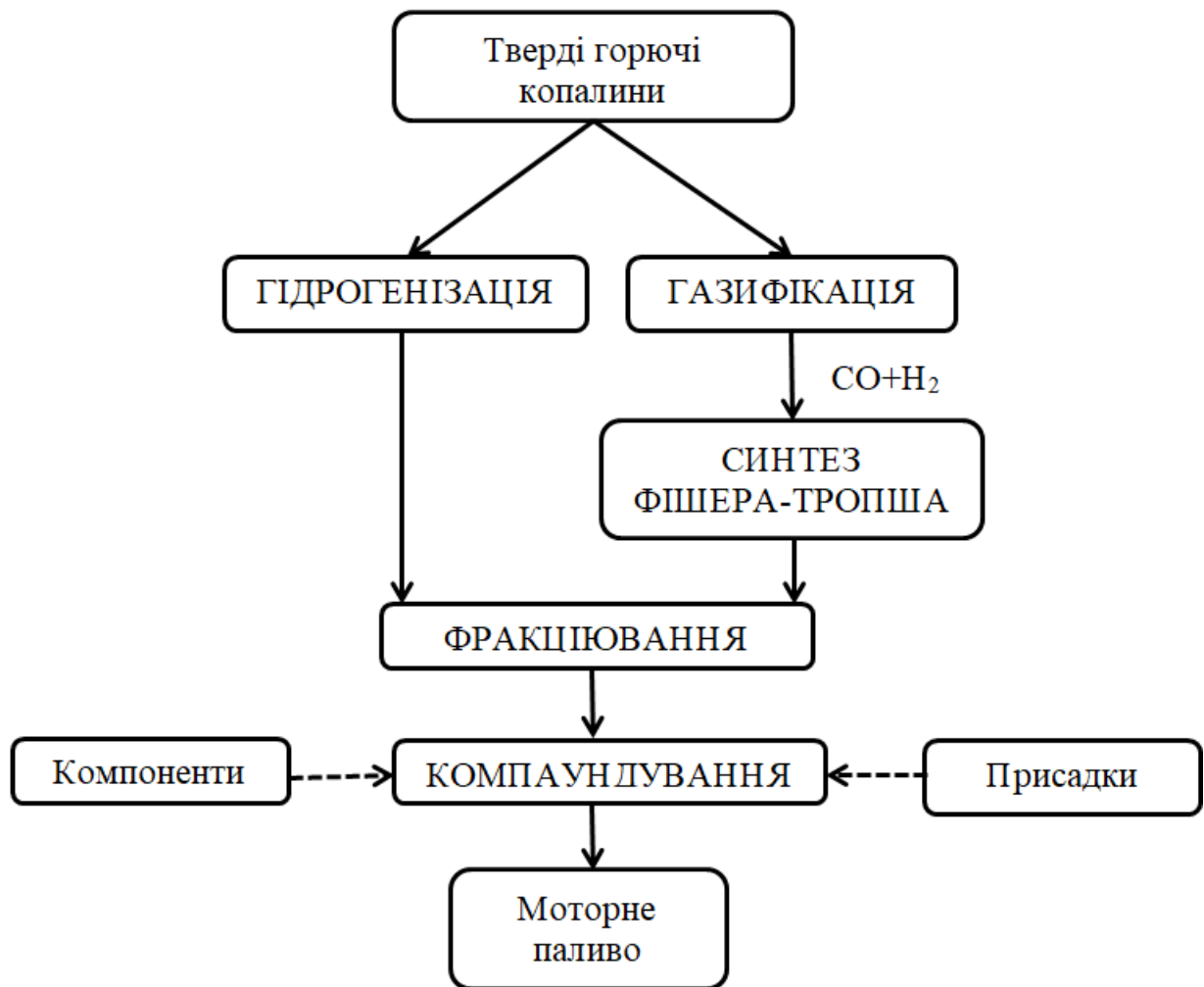


Рисунок 1.3 – Загальна схема виробництва синтетичного моторного палива з твердих горючих копалин

Відходи виробництва та споживання. Згідно схеми (див. рис. 1.1) значну долю вуглеводневої сировини, що можна використовувати для виробництва моторного палива складають відходи виробництва та споживання.

До наймасовіших відходів виробництва, що можуть бути використані для отримання компонентів моторних палив відносяться нафтові шлами, кислі гудрони, відпрацьовані змащувальні оливи та автомобільні шини.

Сьогодні нафтові шлами та кислі гудрони, можуть використовуватися для отримання компонентів моторних палив. Для їх переробки використовують складну систему попередньої підготовки (видалення води та інших шкідливих домішок) з подальшим застосуванням технологію термічного крекінгу при температурах 400-550 °C [33].

Відпрацьовані змащувальні оливи та автомобільні шини, у порівнянні з нафтовими шламами та кислими гудронами, відносяться до числа наймасовіших промислових відходів. Для економії палива, авторами роботи [34] запропоноване дизельне паливо, яке в своєму складі містить до 35% відпрацьованої моторної оливи зливої з автобусів і вантажівок, що була попередньо очищена сірчаною кислотою та глинами. Отримувати паливо, яке за своїми фізико-хімічними властивостями схоже на дизельне (DLF), пропонується отримувати з відпрацьованих моторних олив методом піролітичної дистиляції оливи попередньо змішаної з карбонатом натрію (NaCO_3), цеолітом і вапном (CaO) [35, 36]. В роботі [37] було отримано бензиноподібне паливо (густина - 0,732 г/см³; вміст сірки < 0,003 %; вища теплота згоряння – 45,9 МДж/кг; октанове число – 96 од.) з відпрацьованого моторного масла шляхом каталітичного піролізу. З метою дослідження впливу каталізаторів на вихід продуктів дистиляції, зразки очищеної олії змішували за масовою часткою 2,5 %, 5,0 % і 10,0 % з каталізаторами, відомими як перліт і деревна зола. Найбільший вихід рідкого продукту склав 92,5 %, який можна отримати в результаті піролізу з 10 % перліту. Вихід рідких продуктів піролізу з відпрацьованої змащувальної оливи в присутності перліту був вищим, ніж при каталітичних циклах деревної золи.

Також, в роботі [38] пропонується перетворення відпрацьованої оливи на дизельне паливо з використанням простого методу дистиляції з цеолітним каталізатором, розміщеним за ходом руху парів. Температура дистиляції

варіювалася в межах 360-400 °С, що дозволило отримати паливо з цетановим індексом в межах 48,44-48,84 од., і кінематичною в'язкістю при 40 °С – 1,57-2,00 мм²/с.

Стосовно переробки використаних автомобільних шин в компоненти моторних палив зазначимо, що тут також, використовується метод низькотемпературного піролізу, який реалізується в ретортній пічці при температурі 200-600 °С.

Так, в роботі [39] при реалізації методу низькотемпературного піролізу використаних автомобільних шин, було отримано синтетичну нафту, яка складалася з 65 % бензинової фракції і біля 35 % мазуту. Бензинова фракція характеризувалася високим (біля 100 од.) октановим числом і використовується у виробництві високооктанового екологічно чистого бензину, що не містить Рв. Досить глибоке дослідження, присвячене переробки використаних автомобільних шин методом піролізу з використанням різних каталізаторів при температурі 550 °С і швидкості нагріву 15 °С/хв., представлено в роботі [40]. В якості каталізаторів було використані цеоліт Jordan (цеоліт Jo) та активований оксид алюмінію. Отримана рідка фракція за своїми властивостями (густина – 858-862 г/см³; кінематичною в'язкістю при 40 °С – 3,6-3,9 мм²/с; температура спалаху 55-56 °С; вміст сірки 0,34-0,37 %; вища теплота згоряння – 45,8-48,3 МДж/кг; цетанове число – 45-48 од.; колір – жовтий) була подібна до дизельного палива

Загальним суттєвим недоліком, представлених технологій отримання компонентів моторних палив, шляхом піролізної переробки відпрацьованих змащувальних олів та автомобільних шин є той факт, що така сировина містить сірку (в змащувальній оліві в складі присадок, в автомобільних шинах як агент вулканізації). При її піролізі вона здатна отруювати каталізатори та частково переходити до складу продуктів піролізу. Також, в продуктах піролізу міститься значна (іноді до 40 %) кількість ненасичених вуглеводнів (олефінів), в наслідок чого, характеризується низькою хімічною

стабільністю при зберіганні, насичений темний колір та специфічний запах. Отже, для надання такому продукту властивостей товарного палива, необхідно додатково проводити його очищення (наприклад, з використанням контактної очистки або гідроочистки), що неодмінно відіб'ється на собівартості такого палива.

Зважаючи на все, викладене вище, загальна технологія виробництва моторного палива з відходів виробництва, буде мати вигляд схеми, представленої на рис. 1.4.

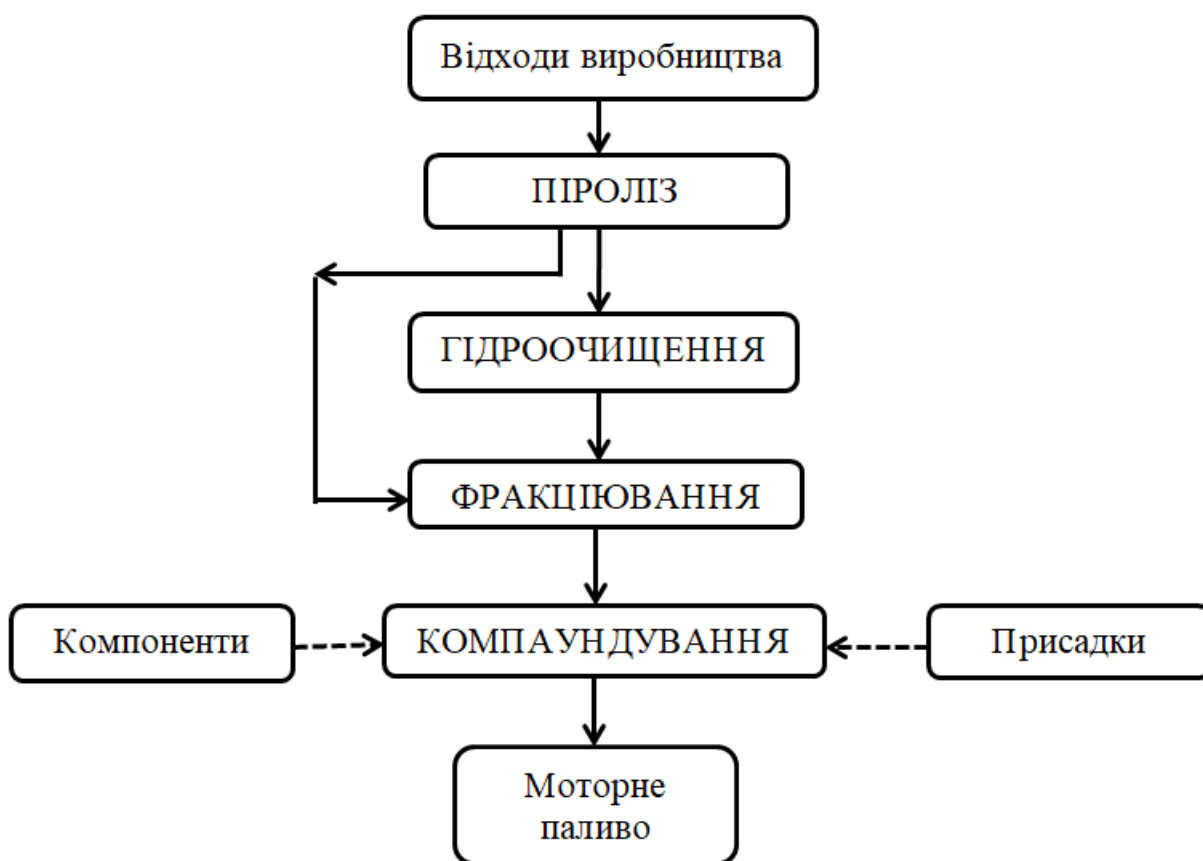


Рисунок 1.4 – Загальна схема виробництва моторного палива з твердих відходів виробництва

Розглядаючи відходи споживання зазначимо, що наймасовішими відходами споживання (біля 50 % від загальної кількості відходів) є тверді

побутові відходи, представлені різними полімерами: поліетиленами та поліпропіленом. Завдяки своїм властивостям, цей вид відходів, можна розглядати як найперспективнішу сировину для виробництва як компонентів, так і власне товарного моторного палива [41-44]. Технологія виробництва палива з вторинної полімерної сировини ідентична технологіям, які застосовуються при переробці відходів виробництва – технологія низькотемпературного піролізу (в інтервалі температур 400-600 °С) з використанням каталізатору або без нього.

Так, використання піролізу при температурах 400-450 °С і тиску 0,11-0,13 МПа в апараті реакторного типу, дозволило отримати з поліетилену (HDPE) та поліпропілену (PP) компоненти моторних та котельних палив [45].

В роботі [46] шляхом використання технології піролізу вторинної полімерної сировини в діапазоні 460-490 °С протягом 1 год. було отримано рідину, яку можна використовувати як вихідну сировину для нафтопереробного заводу. Можливість отримання компонентів палив для використання в енергетиці шляхом піролізу вторинної полімерної сировини (відходів виробництва та споживання) було описано в роботі [47]. Також, термічне перетворення пластикових відходів чотирьох різних типів (поліетилен низької та високої щільності (LDPE та HDPE), поліпропілен (PP) та змішані пластики) в реакторі періодичної дії з нержавіючої сталі при температурах від 170 °С до 300 °С під атмосферним тиском було описано в роботі [48]. Використання каталізатору (наприклад, $TiCl_4$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $TiCl_3$, цеолітів, кремнезем-глинозему, глинозему, глини/піску, каоліну, оксидів металів, молекулярні сита тощо) при піролізі вторинної полімерної сировини дозволяє проводити процес при більш низьких температурах, збільшується швидкість розкладання полімеру, скорочується час проведення процесу, та його селективність [49].

В роботі [50] запропоновано застосування каталітичного піролізу для отримання рідкої нафти, яка має теплотворну здатність у діапазоні 41,7–44,2 МДж/кг, що є близькою до звичайного дизельного палива. Процес проводили

на різних типах пластикових відходів (PS, PP та PET) при 550 °C в присутності модифікованих природних цеолітних (NZ) каталізаторах. В результаті процесу, було отримано продукт (оливу) яка містила фракції вуглеводнів середнього та важкого діапазону ($C_{11} - C_{20}$, $C_{21} - C_{30}$), а вміст в них сірки знаходився нижче межі виявлення [51].

Відома робота [52] в якій з газів піролізу поліетиленів і поліпропілену, що представлені мономерами і складають 5-15 % від сировини, можна виробляти полімербензин, шляхом їх каталітичної полімеризації.

Підсумовуючи наведене вище, запропонуємо технологію виробництва моторного палива з відходів споживання (твердих побутових відходів), яка буде мати вигляд схеми, наведеної на рис. 1.5.

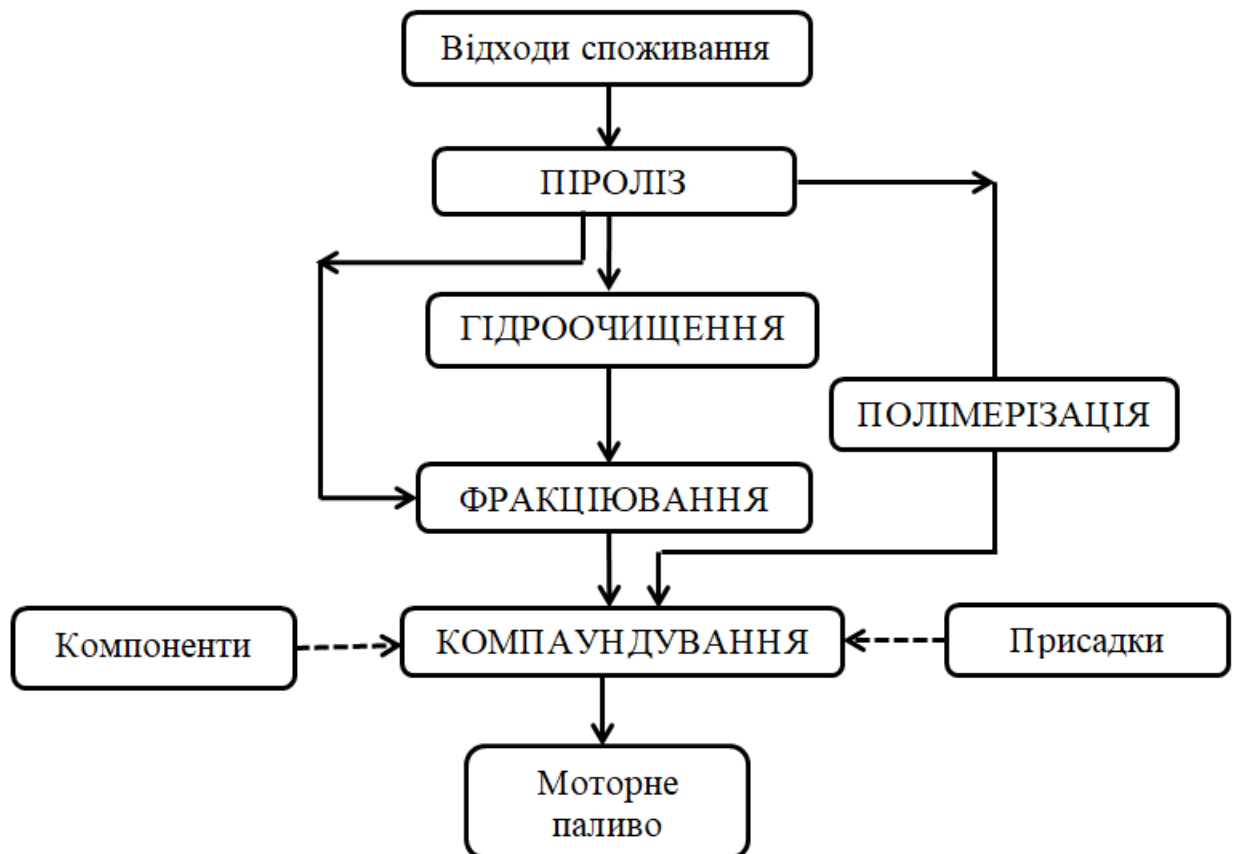


Рисунок 1.5 – Загальна схема виробництва моторського палива з твердих відходів споживання (полімерів)

Палива отримані з вторинної полімерної сировини, на відміну від палив отриманих з сільськогосподарських культур (біопалива) та відходів виробництва, завдяки своїй низькій гігроскопічності і нерозчинності у воді, а також хімічній стабільності та низькому вмісту сірки, є більш придатними для використання у специфічних умовах експлуатації. Наприклад для використання у судноплавстві, в якості морського палива.

1.4 Перспективи виробництва морського палива з низьким вмістом сірки

Судноплавство вважається одним із найбільших джерел викидів оксидів сірки (SO_x). Загальні викиди від судноплавства складають 5-8 % від світових викидів.

З метою скорочення цих викидів до навколишнього середовища з 1 січня 2020 р. набули чинності нові правила Міжнародної морської організації (ММО). За цими правилами максимальний вміст сірки в морському паливі зменшується до 0,5 %, за винятком зони контролю викидів сірки в Європі (SECA), де максимальний рівень становить 0,1 %.

Приймаючи ці норми, судноплавство України стикається з певними проблемами щодо переводу своїх суден на нові види палива, для власного виробництва яких на теперішній час немає ані сировини, ані технологічних можливостей. Водночас з цим, закупівля таких палив (наприклад, EMF.5, ULSFO 0,10 % S) за кордоном, враховуючи глобальну енергетичну кризу, яка зумовлює щорічне зростання цін на палива, призведе до значного зростання цін на транспортування товарів, що перевозяться морським шляхом.

Основні напрямки виробництва морського палива (MGO) або морського палива з низьким вмістом сірки (LS-MGO), що є найбільш перспективними в сучасних умовах, можна представити у вигляді структурної блок-схеми, наведеної на рис. 1.6.

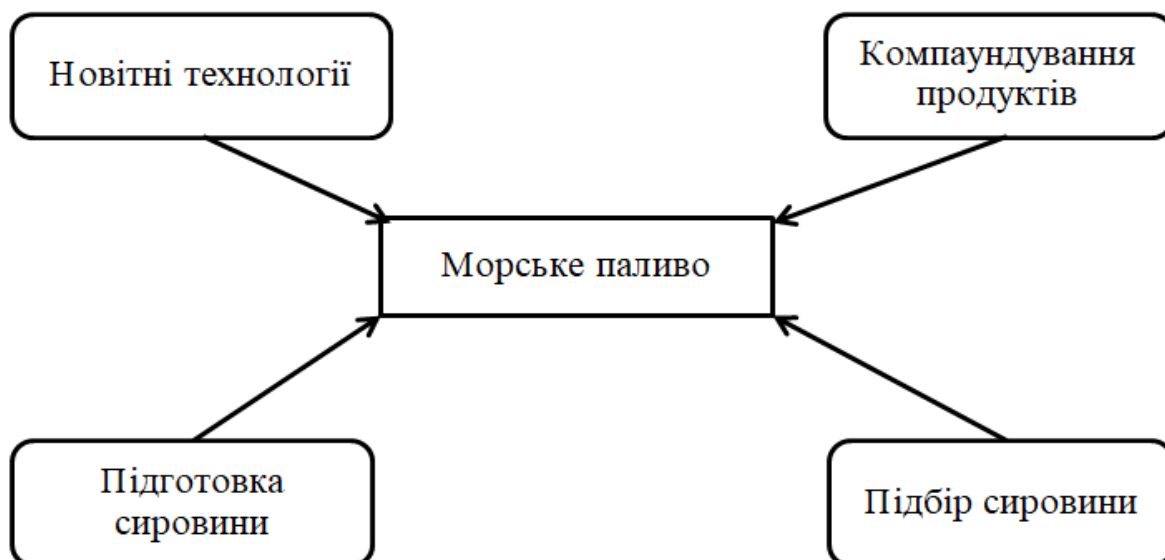


Рисунок 1.6 – Напрямки виробництва морського палива з низьким вмістом сірки

Розглядаючи кожен з напрямків більш детально, зазначимо, що:

- Підготовка сировини включає в себе її попередню обробку різними способами, наприклад хімічними реагентами, а також радіаційну, магнітну, кавітаційну обробки тощо.

- Підбір сировини полягає в визначенні наявної сировини, переробка якої дозволить отримати морські палива, які відповідають вимогам нормативної документації. Даний напрямок передбачає створення та практичне впровадження певного алгоритму для підбору сировини.

- Використання новітніх технологій передбачає застосування термічних (крекінг, піроліз) та термо-каталітичних (каталітичний крекінг та піроліз, гідроочищення та гідрокрекінг) процесів отримання з вуглеводневої сировини, палива з низьким вмістом сірки.

- Компаундування палив є фінальною стадією виробництва будь-якого палива та здійснюється шляхом додавання до палива з високим вмістом сірки палива/фракцій з більш низьким вмістом сірки. В якості таких палив/фракцій можуть виступати різні нафтові дистиляти, товарні палива, деякі рідкі

продукти газифікації кам'яного вугілля [53], а також продукти термічної деструкції полімерної сировини та спирти [54].

Кожен з означених вище напрямків виробництва морського палива має як позитивні моменти, так і свої специфічні недоліки. До цих недоліків можна віднести: проблема надмірних енергетичних затрат, утилізація відходів виробництва тощо.

Отже, при виробництві морського палива з низьким вмістом сірки найбільш ефективним, на нашу думку, є поєднання декількох напрямків у єдиний технологічний ланцюг (див. рис. 1.7).

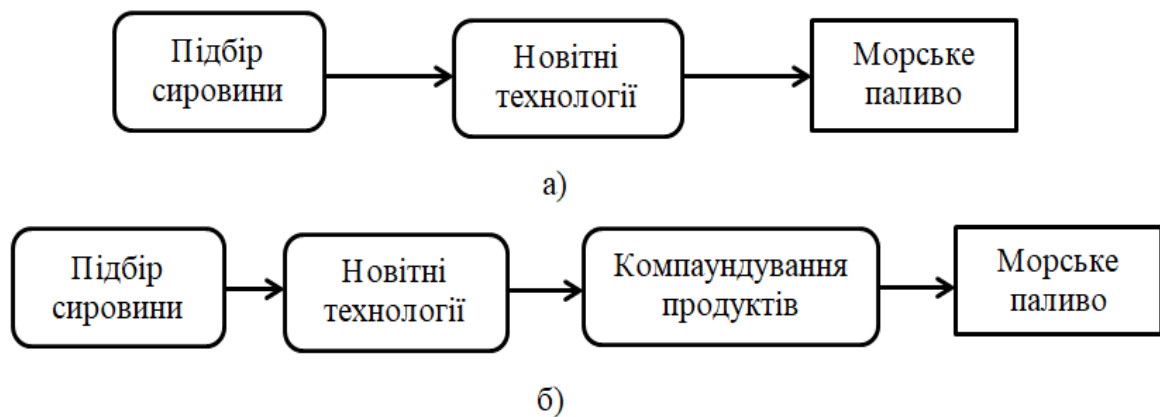


Рисунок 1.7 – Єдиний технологічний ланцюг виробництва морського палива:

а) схема I; б) схема II

При використанні схем, наведених на рис. 1.7, виникає можливість створення гнучкого, енергоефективного технологічного процесу, який регулюється за вмістом сірки у кінцевому продукті на декількох ланках технологічного ланцюга [55].

Розглядаючи схеми, представлені на рис. 1.7, зазначимо, що на етапі підбору вуглеводневої сировини основним критерієм виступає вміст сірки. При цьому найбільш перспективною вважається сировина з мінімальним вмістом сірки. До такої сировини можна віднести вуглеводневі фракції нафтового або кам'яновугільного походження, або рідкі продукти, що отримують при термічному піролізу полімерної сировини. Причому,

полімерна сировина у порівнянні з нафтовою або кам'яновугільною внаслідок своєї низької вартості та наявних значних запасів, є більш перспективною і може бути представлена вторинними полімерними матеріалами – поліолефінами: поліетиленами низького (HDPE) та великого (LDPE) тиску, та поліпропіленом (PP).

На сьогоднішній день, як вже відмічалось раніше, для переробки полімерних матеріалів (відходів) існує ряд методів: термічні та термо-каталітичні. Термічні є більш простими, потребують менших витрат на свою реалізацію. Але дозволяють отримати, головним чином, не товарні палива, а лише компоненти, які можуть бути використані при їх виробництві на стадії компаундування. Так, відомий метод переробки поліолефінової вторинної сировини в компоненти моторних та котельних палив.

Виходячи з наведеної вище інформації, виробництво морського палива з використанням термічних методів переробки полімерної сировини може бути реалізовано лише за схемою II, що наведено на рис. 1.7, б.

Термо-каталітичні методи переробки полімерної сировини на відміну від термічних, потребують складного технологічного обладнання, використання каталізаторів, проведення їх регенерації та утилізації, а також реалізуються в умовах підвищеного тиску. Але їх використання дозволяє отримати, навіть без стадії компаундування (див. рис. 1.7, а), більш якісні, хімічно стабільні продукти [56], які можна використовувати як товарне паливо.

Таким чином, на сьогоднішній день одним з найбільш перспективних технологічних процесів виробництва моторних палив, зокрема морських, в Україні можна вважати каталітичний піроліз вторинної полімерної сировини. Причому, для отримання морських палив з певними межами википання (температурами початку та кінця кипіння) процес каталітичного піролізу має бути поєднаний з блоком фракціювання його продуктів. Для реалізації даного процесу найбільш доцільною з технологічної та економічної точки зору є схема I (див. рис. 1.7, а).

1.5 Підбір полімерної сировини при виробництві морських палив з низьким вмістом сірки

Як, вже відмічалось раніше, позитивні властивості полімерів (дешевизна, значні запаси та технологічність) робить їх перспективною сировиною в виробництві моторних палив [57]. Статистичні дані, щодо світового споживання полімерів та їх подальшого використання як в країнах Європейського Союзу, так і в Україні, представлено в ДОДАТОК Б.

Більша частина усієї полімерної сировини (наприклад, поліолефінова сировина) може бути використана у виробництві палива без використання різних систем очищення або нейтралізації шкідливих компонентів як в кінцевому продукті – моторному паливі, так і в газоподібних викидах виробництва. Але слід відмітити, що до числа крайнє небажаних компонентів вуглеводневої сировини, зокрема полімерної, відносяться сірко- та хлорвмісні сполуки, які можуть міститися в її складі.

Відомо, що при переробки сировини яка містить сірку, основна її частина переходить до складу кінцевих продуктів. Причому, чим важчий фракційний склад продукту, тим більший відсоток сірковмісних сполук він містить (наприклад, циклоалкілпохідні бензо- і дібензотіофена) [58]. Внаслідок своєї агресивної дії (на обладнання при виробництві та безпосередньому застосуванні палив) та з урахуванням сучасних вимог до моторних палив Євро-5, вміст сірки у паливах не повинен перевищувати 10 ppm [59, 60] а в морських паливах 1000 ppm.

Розрізняють внутрішню сірку, яка входить до складу полімерних матеріалів та зовнішню, зумовлена потраплянням до сировини різних домішок (наприклад, барвників). Сірка, у кількості до 200 ppm, може міститися в складі сировини (етилені, пропілені або бутилені) з якої виробляють полімери.

Також, сірка може використовуватися в технологічному процесі виробництва нових видів полімерних матеріалів – хлорсульфонованих

поліетиленів (ХСП). ХСП є вторинним поліетиленом, який одержують під час обробки поліетилену за допомогою сірчистого ангідриду у присутності хлору. Вміст сірки в ХСП доходить до 0,8-2,2 %, а вміст хлору в цих полімерних матеріалах може знаходитися на рівні 27-45 %.

Іншим полімером, основою якого є етилен і хлорид натрію та який широко застосовується при виробництві будівельних матеріалів різного функціонального призначення є полівінілхлорид (ПВХ). Вміст хлору в ПВХ доходить до 57 %. При термічній переробці ПВХ з його складу виділяється хлор, який також як і сірка, призводить до корозії технологічного обладнання та є дуже небезпечним для навколишнього середовища.

Окрім цього, сірка та хлор виступають отрутою для різних типів каталізаторів, які сьогодні, досить широко використовуються при термокаталітичній переробці полімерної сировини в моторні, зокрема морські палива або їх компоненти.

Таким чином, переробка в морські палива або їх компоненти означеної вище полімерної сировини як безпосередньо, так і в суміші з іншими полімерами, без використання додаткових технологій очищення кінцевого продукту або впровадження сучасних систем очищення/нейтралізації шкідливих для навколишнього середовища газоподібних викидів виробництва, є неможливим. Це, в свою чергу, значно ускладнює виробництво та підвищує собівартість отриманих морських палив або їх компонентів.

До таких полімерних матеріалів доцільно застосовувати замість термокаталітичної деструктивної переробки – технології рециклінгу, що дозволяють отримати матеріал/вироби того ж самого функціонального призначення, що і самі відпрацьовані вироби, які виступають у якості сировини.

На сьогоднішній день, з огляду на їх хімічний склад та властивості, на думку багатьох вітчизняних та закордонних вчених [61, 62], найбільш придатними вторинними полімерними матеріалами для виробництва

моторних палив або їх компонентів є поліолефіни – поліетилен низького та великого тиску, поліпропілен.

Отже, на попередньому етапі переробки полімерної сировини особливе значення набуває її визначення (тобто попередня оцінка придатності сировини для отримання того чи іншого кінцевого продукту). Далі, згідно цього визначення та маркування, що нанесене на полімерні вироби, необхідно проводити сортування полімерної сировини за видами, що дозволить спростити (раціоналізувати) технологію її переробки.

1.6 Висновки до 1 розділу

1) Сучасні морські палива в своєму складі можуть містити як нафтові дистилятні (температури початку кипіння 180 °С, 210 °С, 250 °С та 300 °С), так і залишкові фракції – кубові залишки, вакуумний та термічний газойлі. Досить часто, морські палива разом з легкими дистилятними компонентами в своєму складі містять товарні нафтопродукти: флотські і паливні мазути, моторні та технологічні палива. Використання важких компонентів, зумовлює наявність в морських паливах парафінів, асфальтенів та смол – небажаних домішок, що погіршують низькотемпературні властивості палива та ускладнюють його застосування, транспортування, перекачування та зберігання. При цьому, для забезпечення стабільності морського палива, необхідно зберігати певне співвідношення між кількісним вмістом легких і важких компонентів. Іншим важливим компонентом морських палив, вміст якого в паливі може складати 50-1000 ppm, є присадки різного функціонального призначення: депресорні або депресорно-диспергуючі; поглиначі сірководню та меркаптанів; деемульгатори; активатори горіння; присадки, що підвищують змащувальну здатність палив; антикорозійні присадки.

2) Підвищити якість морського палива можливо за рахунок проведення заходів з його попередньої підготовки до вимог стандарту ISO 8217:2017.

Основними методами підготовки палива до використання, яке може проводитися як в стаціонарних умовах, так і безпосередньо на судах, є його очищення від шкідливих домішок завдяки відстоюванню, сепарації та гомогенізації. Усі технологічні операції з підготовки морських палив повинні здійснюватися при температурах, які на $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ є нижчими за температуру спалаху палива. З огляду на густину води (прісна вода, біля 1000 кг/м^3 , морська вода – $1010\text{-}1030\text{ кг/м}^3$) та морських палив (від 890 кг/м^3 до 1010 кг/м^3) зазначимо, що при сепаруванні всі марки дистильного морського палива (DM), повинні досить легко відокремлюватися від води у сепараторі. І навпаки, відділення від води залишкових палив RMK 380, RMK 500, RMK 700 за рахунок лише сепарації, буде мати не високу ефективність. Іноді, для підвищення якості морських палив, використовують їх гомогенізацію з 6-15 % води (знижується вмісту сажі та оксидів азоту (NO_x) в відпрацьованих газах з дизельних двигунів) та змішування з присадками.

3) В умовах відсутності вітчизняної вуглеводневої сировини, у кількості, що здатна забезпечити існуючий попит, особливої актуальності набуває пошук альтернативної сировини, яку можна використовувати у виробництві моторних палив: сільськогосподарські культури, тверді горючі копалини, відходи виробництва та споживання. З числа розглянутої сировини, в наслідок низької вартості, відносної простоти переробки та рівня якості отриманого кінцевого продукту – товарного морського палива, найбільш перспективними є вторинні полімерні матеріали.

4) Досить важливим елементом в реалізації процесів переробки вторинної полімерної сировини в морські палива є її попереднє визначення та сортування за видами. Така сировина як хлорсульфований поліетилен (ХСП) та полівінілхлорид (ПВХ), в наслідок значного вмісту сірки та хлору, у кількості понад 1000 ppm , не може бути використана у виробництві палива без використання різних систем очищення або нейтралізації шкідливих компонентів як в самому паливі, так і в газоподібних викидах виробництва. До таких полімерних матеріалів доцільно застосовувати технології

рециклінгу, що дозволяють отримати матеріал/вироби того ж самого функціонального призначення, що і самі відпрацьовані вироби. З огляду на хімічний склад та властивості, найбільш придатними вторинними полімерними матеріалами для виробництва моторних палив, зокрема морських, є поліолефіни – поліетилен низького та великого тиску (HDPE, LDPE), поліпропілен (PP).

5) Технологічну переробку вторинної поліолефінової сировини в морські палива (MGO або LS-MGO), що відповідають стандартам екологічної безпеки, які сьогодні діють у країнах Європейського Союзу, можна здійснювати шляхом термічного та термо-каталітичного піролізу при температурах до 600 °C та атмосферному або підвищеному тиску. Використання технологій термічного піролізу дозволяє отримувати, лише компоненти, які можуть бути використані при виробництві морських палив на стадії компаундування. На відміну від термічного піролізу, термо-каталітичній, хоч і є більш складним технологічним процесом, але дозволяє отримувати кінцевий продукт – стабільне морське паливо з високим рівнем експлуатаційних, фізико-хімічних та екологічних властивостей.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ВИРОБНИЦТВА ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МОРСЬКИХ ПАЛИВ З ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ

2.1 Вихідні матеріали дослідження

До вихідних матеріалів, які були залучені до дисертаційного дослідження відносяться: полімерні вироби з поліетилену та поліпропілену, а також товарний каталізатор H-ZSM-5.

2.1.1 Полімерні вироби

Поліетилен низького тиску або високої густини (HDPE) – органічна сполука, термопластичний полімер із класу поліолефінів. Даний полімер отримують в спеціальних реакторах при температурі 120-150 °C та тиску 0,1-2,0 МПа, в присутності каталізатору Циглера-Натта (наприклад, суміш $TiCl_4$ та AlR_3). Полімеризація проходить в суспензії за іонно-координаційним механізмом. Одержуваний за цим методом поліетилен має середню молекулярну масу 80000-300000, ступінь кристалічності 75-85 % та фізико-механічні властивості, представлені в табл. 2.1 [63, 64].

До специфічних особливостей HDPE, що можуть бути використані при його переробці відноситься те, що з підвищенням температури руйнівна напруга поліетилену при розтягуванні, стисканні, згинанні та зрізі знижується, а відносне подовження при розриві зростає до певної межі, після якої також починає знижуватися.

HDPE здатен старіти, тобто зазнавати деструкцію з утворенням поперечних міжланцюгових зв'язків, що призводить до підвищення крихкості при незначному збільшенні міцності.

Термічне старіння поліетилену проходить за радикальним механізмом та супроводжується виділенням альдегідів, кетонів, перекису водню та ін.

Таблиця 2.1

Основні фізико-механічні властивості HDPE при 20 °С [63]

№ п/п	Найменування показника	Одиниці вимірювання	Значення
1.	Густина	г/см ³	0,94-0,96
2.	Руйнівна напруга: - при розтягуванні - при статичному згині - при зрізі	кгс/см ²	100-170 120-170 140-170
3.	Відносне подовження при розриві	%	500-600
4.	Модуль пружності при згині	кгс/см ²	1200-2600
5.	Межа плинності при розтягуванні	кгс/см ²	90-160
6.	Відносне подовження на початку течії	%	15-20
7.	Твердість за Брінелєм	кгс/мм ²	1,4-2,5

Поліпропілен (PP) – органічна сполука, термопластичний полімер із класу поліолефінів. PP отримують полімеризацією пропілену в присутності металокомплексних каталізаторів Циглера-Натта (наприклад, суміш TiCl₄ і AlR₃) [63]. Параметри, необхідні для отримання PP, близькі до тих, при яких отримують HDPE. При цьому, залежно від конкретного каталізатора, можна отримати будь-який тип полімеру або їх суміші. PP випускається у вигляді порошку білого кольору або гранул, стабілізованим, пофарбованим або незабарвленим. За типом молекулярної структури PP можна виділити три основні типи: ізотактичний, синдіотактичний та атактичний.

Ізотактична та синдіотактична молекулярні структури можуть характеризуватись різним ступенем досконалості просторової регулярності.

Стереоізомери РР суттєво різняться за механічними, фізичними та хімічними властивостями. Основні фізико-механічні властивості РР, представлені в табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Основні фізико-механічні властивості РР [63]

№ п/п	Найменування показника	Одиниці вимірювання	Значення
1.	Густина	г/см ³	0,90-0,91
2.	Руйнівна напруга при розтягуванні	кгс/см ²	250-400
3.	Відносне подовження при розриві	%	200-800
4.	Модуль пружності при згині	кгс/см ²	6700-11900
5.	Межа плинності при розтягуванні	кгс/см ²	250-350
6.	Відносне подовження на початку течії	%	10-20
7.	Твердість за Брінелєм	кгс/мм ²	6,0-6,5
8.	Ударна в'язкість з надрізом	кгс×см/см ²	33-80

Зважаючи на все наведене вище, в роботі для отримання морського палива, використовувалися відпрацьовані полімерні вироби – пакувальні матеріали та одноразовий посуд [65, 66]:

- поліетиленові пакувальні пакети (ДСТУ 7275:2012), що призначені для пакування харчових продуктів;
- поліпропіленовий посуд столовий одноразовий (ТУУ25.2-35732699-001:2010).

2.1.2 Цеолітний каталізатор H-ZSM-5

Каталізатор ZSM-5 – це алюмосилікатний цеоліт, що відноситься до пентасилів, який розроблено компанією Mobil Oil.

Даний каталізатор має наступну хімічну формулу [67]:



де $0 < n < 27$.

Розглядаючи структуру каталізатору H-ZSM-5 слід зауважити, що вона складається з кількох одиниць пентасилу, що пов'язані разом з кисневими мостиками з утворенням ланцюгів пентасилу. Власне пентасил складається з восьми п'ятичленних кілець, в яких вершинами є *Al* або *Si*, що пов'язані між собою *O*. Ланцюги пентасилу з'єднані між собою кисневими мостиками і утворюють гофровані листи з 10 кільцевими отворами (див. рис. 2.1).

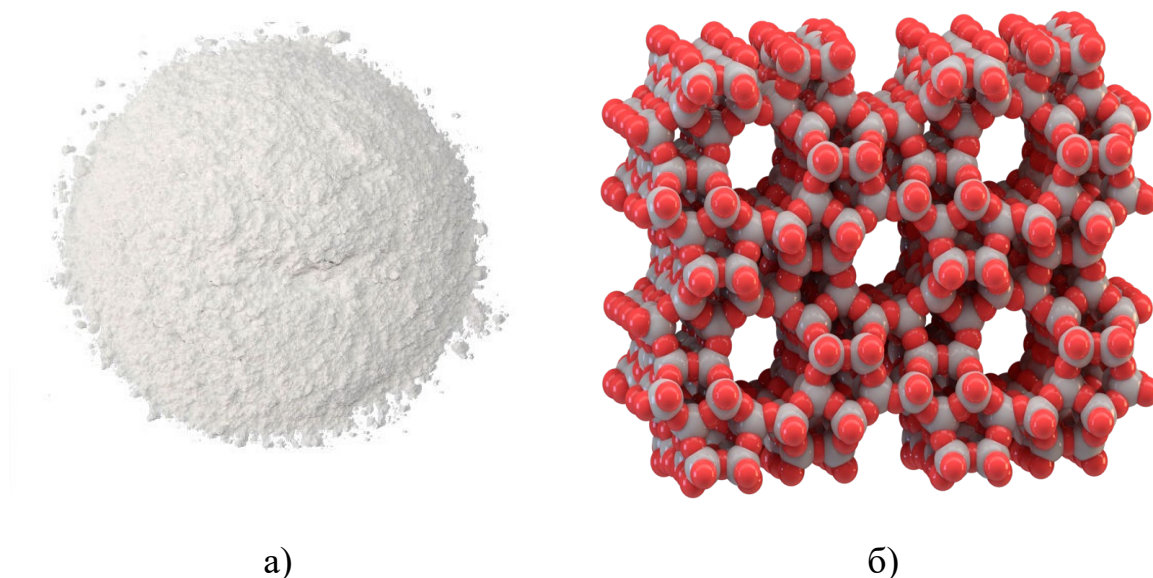
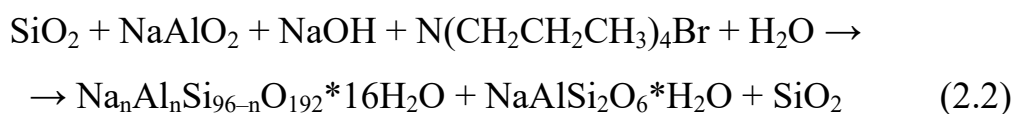


Рисунок 2.1 – Каталізатор H-ZSM-5: а) зовнішній вигляд;
б) мікропориста молекулярна структура

Подібно одиницям пентасилу, кожна 10-кольцева діра має *Al* або *Si* в якості вершини з *O*. Кожен гофрований лист з'єднаний кисневими мостиками, утворюючи структуру з прямими 10-кольцевими каналами, які йдуть паралельно гофрам, і синусоїдальними 10-кольцевими каналами – перпендикулярними листами [68]. При цьому, розмір пор каналу, що йде паралельно гофрам, становить 5,4–5,6 Å [69].

Кристалографічна елементарна комірка H-ZSM-5 має 96 позицій T (*Si* або *Al*), 192 позиції *O* і ряд компенсуючих катіонів в залежності від співвідношення *Si/Al*, що складає понад 12. Структура орторомбічна (просторова група $Pnma$) при високих температурах, але фазовий перехід в моноклінну просторову групу $P21/n.1.13$ відбувається при охолодженні нижче температурного переходу, що знаходиться в межах 300-350 К [70].

Реакція (механізм) отримання H-ZSM-5 має наступний вигляд [71]:



Умови отримання H-ZSM-5 – високі температури (понад 500 °C) і тиск (понад 0,3 МПа), автоклав з тефлоновим покриттям. Для виготовлення H-ZSM-5 можна використовувати різні пропорції сполук, що містять *Si* і *Al*.

Хімічний склад каталізаторів H-ZSM-5, які, на сьогоднішній день, виробляються компанією Zeolyst International, наведені у табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Хімічний склад каталізаторів H-ZSM-5 [72]

Найменування продукту	Мольне співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Номінальна катіонна форма	Na_2O , %	Площа поверхні, m^2/g
CBV 2314	23	Амоній	0,05	425
CBV 3024E	30			405
CBV 5524G	50			425
CBV 8014	80			425
CBV 28014	280			400

Зважаючи на наявність на ринку хімічних речовин України та порівняно низьку вартість, для подальших досліджень, здобувачем було

обрано каталізатор CBV 3024E (Цеоліт CAS № 1318-02-1), фізико-хімічні властивості якого наведено у табл. 2.4.

Таблиця 2.4

Фізико-хімічні властивості каталізатору CBV 3024E [72]

№ п/п	Найменування показника	Значення
1.	Зовнішній вигляд	Білий порошок
2.	Запах	Без запаху
3.	Точка плавлення, °С	> 1000
4.	Густина, г/см ³	>1
5.	Розчинність у воді	Нерозчинний

Даний тип каталізатору відноситься до хімічно стабільних речовин, при контакті з водою здатен виділяти тепло та є не сумісним з кислотами і лугами. При розкладанні здатен виділяти аміак. Каталізатор володіє низькою токсичністю при потраплянні на слизову оболонку людини визиває подразнення.

2.2 Допоміжні реактиви

До числа допоміжних реактивів, які використовувались здобувачем при проведенні експериментальних досліджень в лабораторних умовах відносяться: дистильована вода (ДСТУ ISO 3696); петролейний ефір 40/60 (ДСТУ 8056:2015); розчинник нафтовий С5-50/200 (ТУ У 20.3-30019775-046:2016); хромова суміш (60 г дихромату калію; 80 г концентрована сульфатна кислота; 270 г вода дистильована); фільтрувальний папір (ГОСТ 12026); кальцій хлористий плавлений (ГОСТ 450); вата медична (ДСТУ EN ISO 13485:2015); кислота сірчана (ГОСТ 4204); натрію гідроксид (ГОСТ 4328); олива вазелінова медична (ГОСТ 3164); нітрат цинку ($Zn(NO_3)_2$);

нонагідрат нітрату заліза (III): $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; нітрат нікелю (II) (нікель азотнокислий) 6-водний: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; водень (ГОСТ 3022).

2.3 Програма досліджень

Програма дисертаційних досліджень розробляється на стадії планування роботи та дозволяє раціоналізувати її проведення. Запропоновану здобувачем програму дисертаційних досліджень, можна представити у вигляді структурної блок-схеми, наведеної на рис. 2.2.



Рисунок 2.2 – Програма наукових досліджень

Наведена програма складається з трьох блоків (теоретичні дослідження, практичні дослідження та практично-теоретичні дослідження), кожен з яких, у свою чергу, складається з чотирьох етапів.

Блок I. Теоретичні дослідження:

Етап I. На цьому етапі здійснюється критичний аналіз існуючої технічної літератури, присвяченої складу, класифікаціям, властивостям, технологіям отримання морських палив. Розглядаються питання щодо диверсифікації вуглеводневої сировини, яка може використовуватися в технології виробництва морських палив, відповідно до умов, що склалися в Україні. Формуються основні теоретичні підстави задля обґрунтування актуальності обраної теми дисертаційного дослідження.

Етап II. Спираючись на проведений критичний аналіз, відбувається формування мети та завдань дослідження, які будуть реалізовані у наступних етапах та дозволять забезпечити певний рівень наукової новизни одержаних результатів, а також їх практичну значимість.

Етап III. Згідно мети та завдань дослідження відбувається визначення сировини та технології, які дозволять отримувати продукт – морське паливо, що буде відповідати вимогам діючих світових стандартів. В першу чергу, приділяється увага вмісту сірки та інших шкідливих компонентів, здатності сировини до переробки, її наявним запасам, вартості та логістичним витратам, що пов'язані із забезпеченням виробництва. Також, розглядаються існуючі технології, використовуючи які можна з обраної сировини отримати морські палива. Здійснюється вибір найбільш раціональної технології, яка буде характеризуватися незначними виробничими витратами, не буде потребувати вартісних матеріалів, складного технологічного обладнання та не призведе до значного переоснащення існуючого виробництва нафтопродуктів.

Етап IV. Формулювання гіпотези досліджень відбувається на базі критичного аналізу існуючої технічної літератури та у відповідності до мети та завдань дослідження. На цьому етапі розглядаються основні реакції, що протікають з поліолефіновою сировиною при термічній та термокаталітичній деструкції. Визначаються температурні межі проведення піролізу. Розробляється алгоритм підбору основних компонентів (металів) каталізатору піролізу та обґрунтовується можливість керування виходом та

якістю кінцевого продукту – морського палива, в залежності від обраних режимів переробки.

Блок II. Практичні дослідження:

Етап V. Підготовка обраної сировини складається з процесів, які дозволяють очистити сировину та інтенсифікувати процес її технологічної переробки. Попередня підготовка сировини полягала в її подрібненні (розмір часточок 3-5 мм), відмиванні та просушуванні (температура 70-80 °С, тривалість – 4 год.). Подрібнення сировини дозволяє значно підвищити ефективність її переробки, завдяки зменшенню габаритних розмірів технологічного обладнання та збільшенню повноти їх завантаження.

Відмивання попереджує забруднення технологічного обладнання (наприклад, попереджає зменшення його пропускної здатності) та передчасне його руйнування. Також, забруднення, що присутні в вторинній сировині, можуть частково переходити до такого побічного продукту піролізу як залишок (напівкокс), зумовлюючи його високу зольність.

Просушка дозволяє видалити надлишкову кількість вологи з полімерної сировини, яка може ускладнювати процес її переробки, впливати на роботу каталізатору та якість кінцевих продуктів.

Етап VI. Отримання каталізатору піролізу. На даному етапі було визначено метод нанесення катіонів визначених металів на цеолітний каталізатор.

Сьогодні існують методи синтезу каталізаторів [73, 74] які полягають в наступному:

1) Методи осадження з розчинів, включають стадію утворення гелю або осаду з наступними стадіями їх старіння, промивання та відділення від рідкої фази, формування, сушіння та термообробки.

2) Методи нанесення, засновані на введенні в пори носія та закріпленні на його поверхні активного компоненту. При цьому, відбувається просочення носія розчином або його контакту з летючими сполуками з подальшим сушінням та термообробкою.

3) Методи механічного змішування включають стадії диспергування вихідних компонентів і гомогенізації їх сумішей з подальшими формуванням, сушінням і прожарюванням.

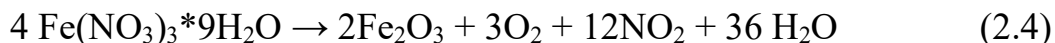
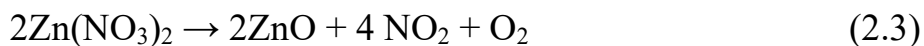
4) Методи термічного розкладання твердих компонентів каталізатора.

5) Методи хімічного осадження засновані на піролізі органічних і неорганічних летких сполук за відсутністю або при дії окислювальних агентів: піроліз вуглеводнів, парофазний гідроліз або окислення, розкладання карбонілів металів.

З огляду на простоту реалізації, для отримання каталізатору піролізу, здобувачем було обрано метод просочування пористої основи (носія) активними компонентами. В даному випадку, носієм виступає цеолітний каталізатор H-ZSM-5. Зазвичай пористу основу просочують розчином, що містить активні компоненти каталізатора, які залишаються на пористому носії при відповідній термічній обробці. Найчастіше застосовують солі, аніони яких легко видалити при прожарюванні.

З огляду на це, просочування каталізатору, було проведено водним розчином азотнокислого цинку ($Zn(NO_3)_2$), розчином солі азотнокислого заліза ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) та розчином солі азотнокислого нікелю ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Для цього, попередньо приготували 0,2 н розчин. Навіску цеолітного каталізатору в кількості 98 г змішували з 0,5 дм³ розчину, що містив 9,45 г $Zn(NO_3)_2$ або 13,44 г солі $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ та солі ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Після цього, отриману суміш витримували протягом 3 годин при температурі 20-25 °С. Оброблений цеоліт відфільтровувався під вакуумом з використанням вакуумного насосу та воронки Бюхнера. Далі, отриманий каталізатор висушувався при температурі 110-115 °С у сушильній шафі протягом 2 годин. Наступним кроком у приготуванні каталізатору піролізу було його прожарювання на повітрі, у муфельній пічці при температурі 500 °С, протягом 4 годин.

При прожарюванні отриманого каталізатора, на його поверхні відбувається розкладання нітратів за наступними схемами [75]:



Основними активними елементами, які залишаються на поверхні каталізатора після його термічній обробки та виконують свої функції при каталітичному піролізі поліолефінової сировини є ZnO та Fe₂O₃.

Зважаючи на те, що найбільш ефективним в процесах гідрування ненасичених та ароматичних вуглеводнів є не NiO а відновлений Ni то прожарювання отриманого каталізатору проводять при 500 °C в середовище водню.



Для отримання екструдатів, 100 г порошку модифікованого цеоліту змішували з 30 г зв'язуючого (Al₂O₃) та пропускали крізь екструдер. Отримані гранули (див. рис. 2.3) спочатку витримували на повітрі при температурі 20 °C, протягом 12 годин, дали наступні 12 годин – в сушильній шафі при температурі 110 °C. Процес отримання екструдатів закінчувався прожарюванням гранул в муфельній пічці при температурі 500 °C, протягом 4 годин. Вихід гранульованого каталізатору складає 125-127 г.

Етап VII. Переробка поліолефінової сировини полягала в проведенні піролізу в лабораторному реакторі як з використанням промислового каталізатору H-ZSM-5, так і з отриманими здобувачем каталізаторами. Умови процесу каталітичного піролізу полімерної сировини наведено у табл. 2.5. Схема лабораторної установки представлена на рис. 2.4.



Рисунок 2.3 – Зовнішній вигляд гранульованого каталізатору

Таблиця 2.5

Умови процесу піролізу полімерної сировини

№ п/п	Технологічні параметри	Реактор № 1	Реактор № 2
1.	Температура, °С	450	320
2.	Тиск, МПа	0,8	0,5
3.	Тривалість процесу, хв.	60	20
4.	Концентрація металу в цеоліті, %:		
	ZnO	3,0	-
	Fe ₂ O ₃	2,0	-
	Ni	-	4,0
5.	Співвідношення каталізаторів	1:1	-
6.	Співвідношення Ni до сировини, %	-	3,0

Згідно представленої схеми (див. рис. 2.4), сировина – подрібнені поліолефінові матеріали, завантажуються до двосекційного реактора (1) в якому, власне, при температурі 450-470 °С і відбувається піроліз сировини. Об'єм реактора складає 1,0 дм³. Нагрівання сировини здійснюється

електричним нагрівачем ($U \approx 220V$), розташованим в нижній секції реактора де знаходиться поліолефінова сировина.

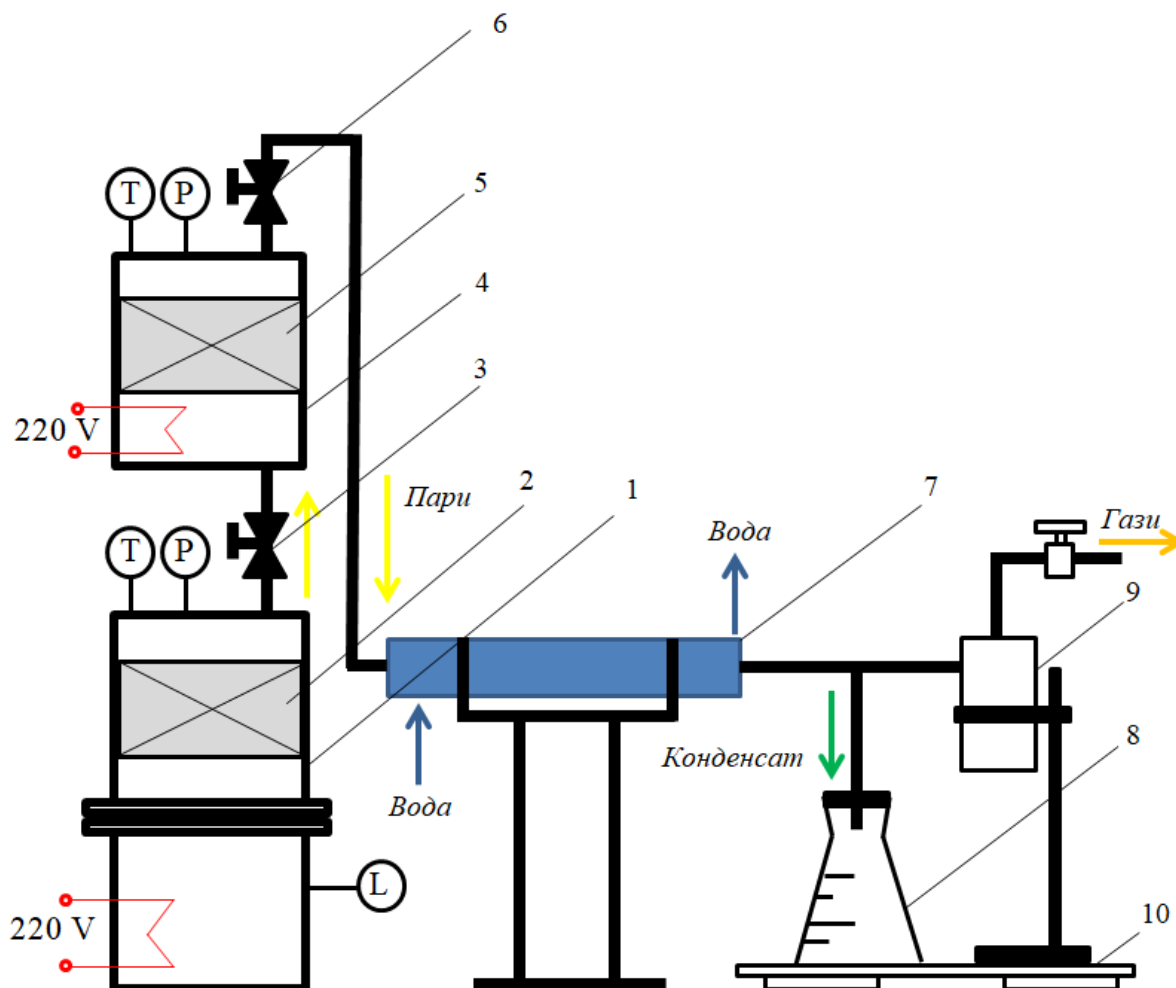


Рисунок 2.4 – Схема лабораторної установки: 1,4 – реактори; 2, 5 – місця для насадки з каталізатором; 3, 6 – вентилі; 7 – конденсатор-охолоджувач; 8 – приймач конденсату; 9 – газозбірник; 10 – підставка

Реактор обладнано засобами контролю: датчиками рівня (L), тиску (P) та температури (T). В верхній секції реактора знаходиться місця для насадки (2), яка заповнюється сумішшю каталізаторів Zn-H-ZSM-5 та Fe-H-ZSM-5 у співвідношенні 1:1. Запропонована конструкція реактору дозволяє проводити як термічний, так і термокatalітичний піроліз обраної сировини.

Пари деструкції сировини, які утворюються при нагріванні, з нижньої секції реактора надходять до верхньої, де проходять крізь насадку з

каталізатором. На поверхні каталізаторів відбуваються реакції, що призводять до модифікування продуктів піролізу, які виходять з реактору та крізь вентиль (3) потрапляють до іншого реактору (4) де на поверхні каталізатору Ni-H-ZSM-5, яким заповнено насадку (5), при температурі 300-320 °C протікають хімічні реакції гідрування.

Другий реактор також оснащений датчиками тиску (P), температури (T) та має електричний підігрів. Далі, продукти реакції проходять крізь вентиль (6), конденсатор-охолоджувачу (7), де за рахунок подачі води ($t=15-20$ °C) відбувається охолодження та конденсація продуктів піролізу. Конденсат, який при цьому утворився, поступає до приймача (8) – скляної колби ($V=250$ см³). Несконденсовані гази потрапляють до газозбірника (9). Приймач конденсату та газозбірник розташовані на підставці (10). Створення потрібного тиску на окремих ділянках установки, забезпечується використанням редукційних клапанів.

Етап VIII. Рідкі продукти піролізу з приймача (див. рис. 2.4) піддаються поділенню (фракціюванню) за методом ASTM D86. Для проведення подальших лабораторних досліджень, виділяють фракції з наступними межами википання: 160-360(380) °C; 180-360(380) °C; 190-360(380) °C; 200-360(380) °C; 220-360(380) °C; 240-360(380) °C.

Блок III. Практично-теоретичні дослідження:

Етап IX. На даному етапі досліджень, для отриманих фракцій, відповідно до ISO 8217:2017, використовуючи стандартні методи, визначалися наступні показники якості: густина при 15 °C (ISO 3675); в'язкість кінематична при 40 °C (ISO 3104); температура застигання (ISO 3016); температура помутніння (ASTM D2500); температура спалаху (ISO 2719); цетановий індекс (ISO 4264); окислювальна здатність (ISO 12205); вміст сірки (ISO 14596); вміст води (ASTM D1744); кислотне число (ASTM D664); зольність (ISO 6245); коксівність 10 % залишку (ISO 6615).

Окрім наведених вище основних показників, що визначаються за стандартними методиками, у дисертаційному дослідженні здобувачем були

визначені об'ємний вихід, гігроскопічність, корозійний вплив на метали, теплота згоряння, груповий та індивідуальний хімічний склад, елементний аналіз. Причому, такі показники як об'ємний вихід, корозійний вплив на метали, елементний аналіз, теплота згоряння визначалися за стандартизованими методиками ASTM D86, ASTM D-5291, ASTM D1838, ASTM D240, відповідно. Гігроскопічність, груповий та індивідуальний хімічний склад – за нестандартизованими методами, з використанням різного сучасного обладнання, яке широко використовується в лабораторній практиці визначення якості нафтопродуктів.

Метод визначення гігроскопічності. Гігроскопічність – це здатність палива до поглинання вологи з навколишнього середовища. Відомо, що розчинність води в паливі, або гігроскопічність палива, залежить від кількох факторів: хімічного та фракційного складу палив; температури, вологості повітря [76, 77]. Визначення гігроскопічності отриманих здобувачем фракцій здійснювалося у наступний спосіб: фракції ретельно перемішували з водою у співвідношенні 1:1 та зберігали протягом 120 діб при температурі 20 ± 1 °С. Далі шляхом декантації (або центрифугуванням), відокремлювали паливний шар і визначали вміст води методом ASTM D1744.

Визначення *групового та індивідуального хімічного складу* здійснювалося методом газової хромато-мас-спектрометрії (ГХ/МС). Хромато-мас-спектрометрія знайшла широке застосування у різних галузях хімії, медицини, фармацевтичному виробництві, екологічному моніторингу та технологічному контролю у промисловості [78-80].

В дисертаційній роботі хімічний склад продуктів після кожного реактору, визначався завдяки використанню капілярного газового хроматографу GC 2010 Plus, фірми Shimadzu [81].

Визначення вмісту Al+Si проводилось з використанням оптико-емісійного спектрометра з індуктивно зв'язаною плазмою Agilent 5900 ICP-OES. Оптико-емісійна спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою часто застосовується для аналізу вмісту металів (Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Al, Si, As) у

різних середовищах. Межа ідентифікації металів знаходиться в діапазоні 0,0016-4,0 ppm [82, 83].

Етап X. Обробка отриманих даних здійснювалася з використанням методів математичної статистики, із застосуванням кореляційного та регресійного аналізу. Дані методи реалізовані в пакеті STATISTICA 10, який на сьогоднішній день, досить часто використовується при статистичному аналізі експериментальних даних [84].

Етап XI. Оцінювання відповідності стандарту. Цей етап дає змогу оцінити рівень якості отриманого продукту та віднести його до певної марки дистильованого морського палива. Отримані результати експериментальних досліджень оцінюються на відповідність вимогам ISO 8217:2017. Petroleum products. Fuels (class F). Specifications of marine fuels.

Етап XII. Проектування технології виробництва – це фінальний етап наукового дослідження. Даний етап включає у себе: формулювання практичних рекомендацій щодо сфери застосування цільового та побічних продуктів виробництва, визначення номенклатури шкідливих та небезпечних виробничих факторів, розробку технологічної схеми процесу, складання матеріального балансу виробництва та розрахунок техніко-економічних показників оцінки ефективності виробництва. Реалізація даного етапу досліджень закінчується впровадженням розробленої технології на підприємствах нафтопереробної галузі України.

2.4 Висновки до 2 розділу

1. Враховуючи доступність та порівняно не високу вартість, для проведення дисертаційного дослідження, здобувачем було обрано основні матеріали дослідження – полімерну сировину та каталізатор. Сировиною виступає відпрацьовані пакувальні матеріали з поліетилену високої густини (HDPE), виготовлені за ДСТУ 7275:2012, одноразовий посуд з поліпропілену

(PP) виготовлений за ТУУ25.2-35732699-001:2010, в якості катализатору – хімічно стабільний, цеолітний катализатор H-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$).

2. Запропоновано програму дисертаційних досліджень, яка дозволяє раціоналізувати їх проведення та складається з трьох пов'язаних один з одним в єдиний логічний ланцюг блоків (теоретичних досліджень, практичних досліджень та практично-теоретичних досліджень), кожен з яких, у свою чергу, складається з чотирьох етапів. Дані етапи охоплюють усі стадії виконання дисертаційної роботи та представлені: критичним аналізом джерел; формулюванням мети та завдань; визначенням сировини та технології; формулюванням гіпотези дослідження; підготовкою обраної сировини; отриманням катализатору піролізу; переробкою обраної сировини; поділенням отриманих продуктів; дослідженням отриманих продуктів; обробкою отриманих даних; оцінюванням відповідності стандарту; проектуванням технології виробництва.

3. Задля підвищення загальної ефективності та селективності процесу піролізу полімерної сировини, з метою отримання з неї морського палива, запропоновано методику модифікування цеолітного катализатору H-ZSM-5 шляхом його просочення 0,2 н водними розчинами азотнокислого цинку ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), азотнокислого заліза ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) та азотнокислого нікелю ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Після просочення отриману суміш висушували протягом 3 годин при температурі 20-25 °C, відфільтровували під вакуумом, висушували при температурі 110-115 °C у сушильній шафі протягом 2 годин та прожарювали при 500 °C на повітрі для Zn-H-ZSM-5 і Fe-H-ZSM-5 або в середовищі водню для Ni-H-ZSM-5, протягом 4 годин. Гранульований катализатор отримували у наступний спосіб: 100 г порошку модифікованого цеоліту змішували з 30 г зв'язуючого (Al_2O_3) та пропускали крізь екструдер з подальшою просушкою при температурі 20 °C (тривалість 12 годин), при температурі 110 °C (тривалість 12 годин) та прожарюванням гранул в муфельній пічці при температурі 500 °C, протягом 4 годин.

4. Процес піролізу полімерної сировини реалізовувався за допомогою лабораторної установки, що складається з двох реакторів (один з яких є двосекційним апаратом) з електричним обігрівом та обладнаних місцями для розміщення насадок с каталізатором (в першому реакторі суміш Zn-H-ZSM-5 та Fe-H-ZSM-5, в другому – Ni-H-ZSM-5). Установка також складається з водяного конденсатора-охолоджувача парів піролізу, приймача утвореного конденсату та газозбірника для несконденсованих газів піролізу. Температура в першому реакторі піролізу дорівнювала 450-470 °С, в другому – 300-320 °С. Тиск в першому реакторі піролізу підтримувався на рівні 0,8-1,0 МПа, в другому – 0,3-0,5 МПа. Температура води, що подавалася до конденсатору-холодильнику знаходилася в межах 15-20 °С.

5. Оцінювання відповідності стандарту, отриманих рідких продуктів піролізу полімерної сировини та їх віднесення до певної марки дистильного морського палива, здійснювалося за основними показниками, наведеними у ISO 8217:2017. Додатково визначався об'ємний вихід фракцій, їх гігроскопічність, теплота згоряння, елементний склад, індивідуальний і груповий хімічний склад рідких продуктів, вміст Al+Si. Індивідуальний і груповий хімічний склад визначався за допомогою газової хромато-мас-спектрометрії (ГХ/МС) на капілярному газовому хроматографі GC 2010 Plus, фірми Shimadzu. Визначення вмісту Al+Si проводилось з використанням оптико-емісійного спектрометру з індуктивно зв'язаною плазмою Agilent 5900 ICP-OES. Обробка отриманих експериментальних даних здійснювалася з використанням методів математичної статистики, із застосуванням кореляційного та регресійного аналізу, реалізованих в пакеті STATISTICA 10.

РОЗДІЛ 3

МЕХАНІЗМ ПІРОЛІЗУ ТА ОБГРУНТУВАННЯ ВИБОРУ КАТАЛІЗАТОРУ ДЛЯ ОТРИМАННЯ МОРСЬКИХ ПАЛИВ З ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ

3.1 Механізм піролізу полімерної сировини

Піроліз поліетиленів та поліпропілену, на теперішній час, є достатньо вивченим процесом. Так, наприклад, в роботах [85-89] наведено результати дослідження щодо протікання процесу піролізу полімерної сировини при різних рівнях температури та тиску, а також з використанням каталізаторів.

Доведено, що деструкція поліетилену починається при температурах 270-300 °С і супроводжується розривом хімічних зв'язків, виділенням значної кількості теплоти та утворенням радикалів різної будови. Найбільш інтенсивне процеси деструкції протікають в інтервалі температур 360-380 °С. Це можна вважати першою стадією деструкції. При цьому, утворюється суміш вуглеводневих газів та рідких сполук, що відносяться до різних класів органічних сполук. В цьому інтервалі температур відбувається хаотичне руйнування макромолекул поліетилену, без будь-яких закономірностей, з утворенням уламків різної довжини та будови. Процес протікає без утворення значної кількості мономеру, доля якого в суміші вуглеводневих газів, як правило, не перевищує 1 % [90, 91].

Деструкція газоподібних та рідких продуктів продовжується на другій стадії піролізу при температурах понад 400 °С. На цій стадії, розпаду на радикали підлягають найбільш стійкі продукти реакцій, що збереглися на першій стадії. Взаємодія останніх між собою та іншими продуктами розпаду, паралельно призводить до розвитку процесів синтезу досить широкого набору органічних сполук різних класів, що, у порівнянні з вихідними продуктами деструкції, відрізняються найбільш високою термічною стійкістю. Так, наприклад, при проведенні піролізу поліетилену високого

тиску (LDPE), в інтервалах температур до 400 °С можна отримати більш ніж 30 газоподібних вуглеводнів, серед яких ідентифіковано: етилен, алкани нормальної та ізомерної будови, алкени нормальної та ізомерної будови, а також алкадієни та сполуки циклічної структури [92, 93].

В роботі [94, 95] експериментально визначено, що серед продуктів піролізу поліетиленової сировини при температурі 600 °С утворюються: 10 % горючих вуглеводневих газів та водню; біля 85 % рідких продуктів: бензин, оливи, воски; біля 5 % твердих продуктів (напівкокс).

При цьому, при збільшенні температури піролізу до 650 °С відбувається суттєве змінення складу основних продуктів та утворюються: 24 % горючих вуглеводневих газів та водню; біля 67 % рідких продуктів: бензин, оливи, воски; біля 9 % твердих продуктів (напівкокс).

Під час проведення хроматографічного аналізу рідких продуктів піролізу було встановлено, що основну їх частку складають моноциклічні та біциклічні сполуки різних класів [96-98].

Тому, з огляду на інформацію, що представлена вище слід зазначити, що кінцева температура піролізу полімерної сировини, не повинна перевищувати 650 °С.

Склад продуктів піролізу поліпропілену є близьким до складу продуктів піролізу поліетиленів. Однак, процес розкладання поліпропілену протікає значно швидше, що пов'язано, насамперед, з різними енергіями активації (E_a , кДж/моль) процесу. Вона становить 230 кДж/моль для поліетилену та 302 кДж/моль для поліпропілену.

Характерним для піролізу поліолефінів є утворення більшої кількості газоподібних та рідких вуглеводнів при незначному виході твердого карбонізованого залишку.

Розкладання поліпропілену до утворення летких продуктів є досить не суттєвим в інтервалі температур до 300 °С. Максимум швидкості виділення летких продуктів, як і для інших поліолефінів, спостерігається при 25 %

ступені перетворення вихідного матеріалу, якщо піроліз відбувається при атмосферному тиску.

Слід зазначити, що стосовно механізму термічних перетворень поліпропілену у сучасній світовій літературі, немає єдиної думки. Як відомо в структурі молекул поліпропілену кожен другий атом вуглецю основного ланцюга є тритичним, тому усі С-С зв'язки в цьому полімері є менш міцними ніж у молекулі поліетилену, в якого тритичні атоми вуглецю (С) відсутні (див. рис. 3.1).

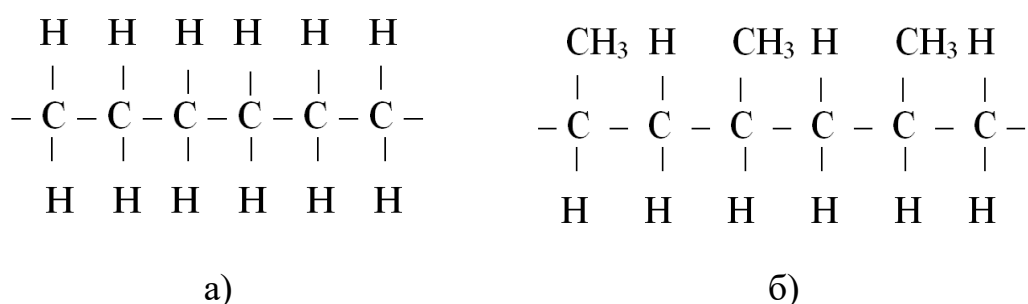


Рисунок 3.1 – Будова макромолекул полімерів:

а) поліетилен: б) поліпропілен

У відповідності до загально прийнятої думки, механізм термічної деструкції вуглеводневого ланцюга поліпропілену включає розрив С-С зв'язків, який обов'язково повинен супроводжуватися мігруванням найменш зв'язаного атому водню (Н) до місця розриву зв'язку. Такими атомами Н є атоми при тритичних атомах С. В результаті розриву С-С зв'язку і міграції атомів Н від однієї частини молекули до іншої, на самих початкових стадіях термічної деструкції, в утворених продуктах буде міститися рівне число молекул алканів та алкенів з більш коротким ланцюгом вуглеводневих атомів [99]. Останні, в свою чергу, в жорстких умовах піролізу також почнуть перетворюватися: алкани будуть підвергнуті більш глибокій деструкції, алкени будуть легко дегідруватися та ізомеризуватися, приймати участь у реакціях конденсації з утворенням більш стабільних радикалів.

Іншої точки зору дотримуються ті вчені, які допускають початкову появу радикалів в реакційній суміші та їх безпосередню участь у всіх подальших процесах. В продуктах піролізу поліпропілену в якості основних компонентів, частіше за все, ідентифікують вуглеводні, утворення яких, як і у випадку з поліетиленом, можна пояснити розпадом ланцюга макромолекули. Відомо, що при піролізі поліпропілену утворюються значна кількість продуктів але при цьому, вихід мономеру складає лише 2 % [99].

Дослідження, що представлені в роботах [85, 86, 97, 98] свідчать про те, що при піролізі поліпропілену утворюється більше сполук, ніж при піролізі поліетилену. В продуктах піролізу превалюють ізоалкани (діметіл- та триметілзаміщенні алкани), в значно менших кількостях були ідентифіковані циклоалкани.

При цьому, в технічній літературі, часто зустрічаються і певні протиріччя. Так, в роботі [100] наведено данні щодо летких продуктів піролізу поліпропілену при температурах 380 °С, 395 °С та 400 °С, що отримані на базі використання мас-спектрометричного аналізу. Відповідно до цих даних, низькомолекулярні вуглеводні (C₂-C₆) в продуктах піролізу представлені ацетиленом, етиленом, пропиленом, бутеном-1 і бутеном-2, ізомерними пентенами і гексенами (які відрізняються різним розташуванням подвійного зв'язку в вуглецевому ланцюгу), а також алканами нормальної будови (представлені бутаном, пентаном, гексаном). В суміші вуглеводнів знайдено значна кількість бензолу, а також високий вміст вуглеводнів дієнового ряду: пропادیєн; бутадієн-1,3; ізопрен; суміш пентадієнов і гексадієнов. Сумарний вміст вуглеводнів цього ряду склав 4,7 %, що свідчить про часткове проходження реакції дегідрування молекул алкенів, які були утворені в процесі піролізу.

Також, є розбіжність в результатах досліджень продуктів піролізу поліпропілену, описаних в роботі [101], з працями інших дослідників. Встановлено, що при піролізі поліпропілену основними продуктами є ненасичені вуглеводні не лінійної будови (алкени і дієни) з довжиною

вуглеводневого ланцюга від C_8 до C_{28} , які утворилися в результаті первинних реакцій. Їх вміст в рідких продуктах піролізу, складав 78,6 %. В рідких продуктах, також були ідентифіковані групи сполук, які утворюються в результаті вторинних реакцій циклізації і конденсації. До них відносяться: циклоалкени (1,4 %), циклодієни (1,9 %), ізомерні алкілбензоли (15,2 %) та поліциклічні ароматичні вуглеводні (1,1 %).

Означені розбіжності в результатах, можна пояснити різними властивостями вихідного поліпропілену та умовами проведення піролізу, які дуже суттєво впливають на склад продуктів піролізу.

Таким чином, з огляду на проведений аналіз існуючих в технічній літературі даних, сформулюємо основні положення, які будуть використані здобувачем у подальшому дослідженні.

До таких положень можна віднести наступні:

1) Процес піролізу поліетилену і поліпропілену являє собою досить складний комплекс реакцій, які здатні протікати одночасно, послідовно та паралельно.

2) Усі реакції, що протікають при піролізі, можна поділити на первинні (ці реакції супроводжуються розривом полімерних ланцюгів з утворенням алканів, алкенів та вільних радикалів) та вторинні (при цих реакціях відбувається взаємодія між собою, продуктів первинного розпаду).

3) В продуктах деструкції поліетилену та поліпропілену різних марок незалежно від кінцевої температури піролізу та швидкості нагрівання сировини, постійно присутні наступні вуглеводні: алкани нормальної та ізомерної будови з числом атомів вуглецю від 4 до 16; алкени нормальної та ізомерної будови з числом атомів вуглецю від 4 до 6; алкадієни (бутадієн-1,3; ізопрен; ізомерні гексадієни); циклічні вуглеводні (циклогексан і циклогенсен); ароматичні вуглеводні (бензол, толуол) та інші вуглеводні.

4) З підвищенням температури піролізу полімерної сировини понад 400-450 °C буде спостерігатися збільшення газоподібних продуктів та твердого залишку. При цьому, відбувається як зменшення виходу рідких

Нижче розглянемо більш детально умови протікання кожного типу реакції та будову продуктів, які при цьому можна отримати.

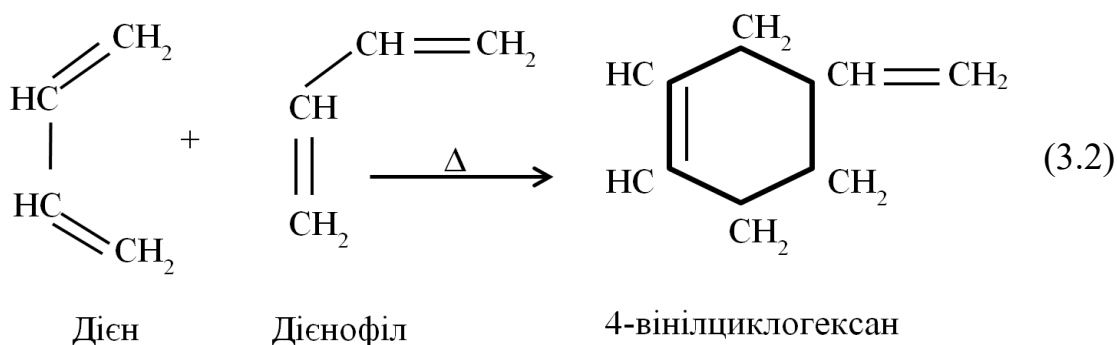
Реакція Дільса-Альдера – це взаємодія спряжених дієнів з сполуками, що містять активований подвійний зв'язок, яка призводить до утворення стійких шестичленних циклічних сполук [102].

Реакція Дільса-Альдера, яка також має назву «реакція дієнового синтезу» є добре вивченою та відтворюваною на сотнях індивідуальних органічних сполуках [103-105].

Для найбільш активних дієнових вуглеводнів та дієнофілів (сполуки з подвійним або потрійним зв'язком) продукти реакції можна отримати з кількісним виходом [106, 107].

Енергія активація більшості реакцій дієнового синтезу не велика і складає 105-117 кДж/моль. Наприклад, реакція приєднання однієї молекули бутадієна-1,3 до іншої (інша молекула бутадієну-1,3 в цьому випадку виступає в якості дієнофілу) проходить з енергією активації 103,5 кДж/моль. Продуктом цієї реакції є циклічний вуглеводень – 4-вінілцикло гексан [108].

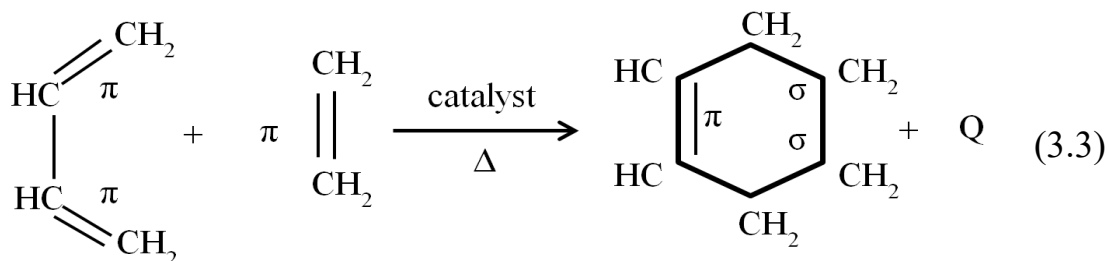
Схема цієї реакції має наступний вигляд:



Зазначимо, що будь-яка реакція Дільса-Альдера супроводжується розривом сумарно трьох π -зв'язків (двох в молекулі дієну та одного в іншій молекулі дієнофілу).

При цьому, утворюються три нових зв'язки: два σ -зв'язку і лише один новий π -зв'язок. Оскільки σ -зв'язок є більш стабільним ніж π -зв'язок, то ці реакції, як правило, екзотермічні.

Нижче представимо схему реакції, яка ілюструє усе наведене вище:



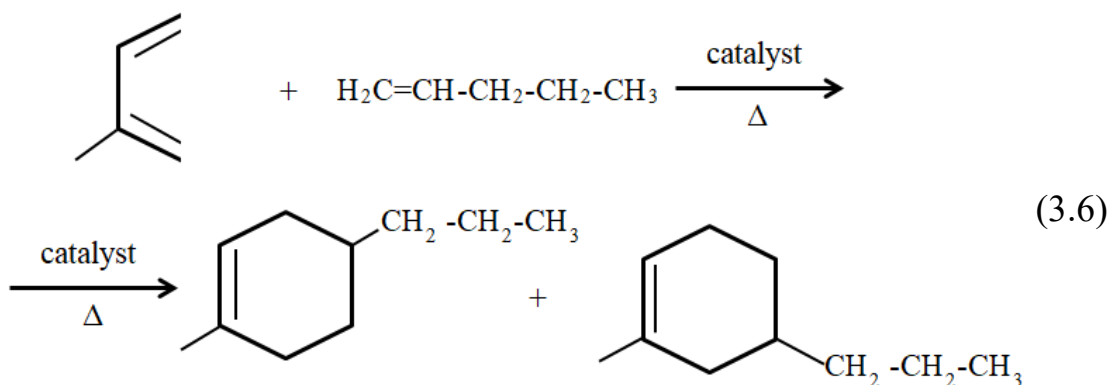
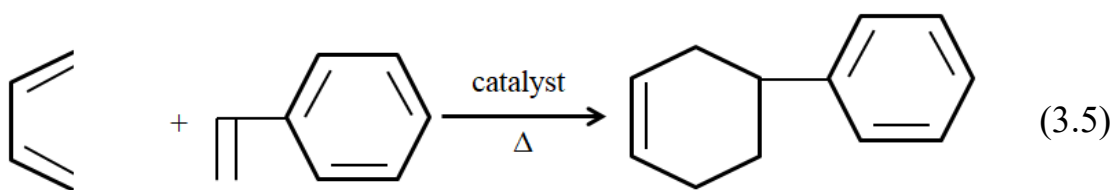
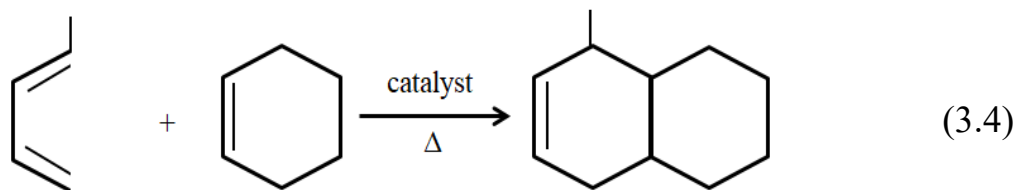
Важливою особливістю будь-якої реакції Дільса-Альдера є зменшення кількості кратних зв'язків в продуктах реакції, в порівнянні з вихідними реагентами. Так, для проходження реакції дієнового синтезу однією з обов'язкових умов є наявність у сполук, що реагують не менш ніж трьох кратних зв'язків (двох в молекулі дієну та одного в молекулі дієнофілу). В продукті їх з'єднання завжди залишається тільки один подвійний зв'язок (у циклогексановому фрагменті молекули). Це є суттєвою перевагою реакцій такого типу, особливо в процесах отримання та формування складу вуглеводнів, що є основою для виробництва моторних палив (автомобільних, авіаційних та морських).

Накопичення конденсованих продуктів реакцій дієнового синтезу призводить до різного зниженню кількості ненасичених сполук в вуглеводневій суміші та підвищує вміст найбільш цінних вуглеводнів нафтового ряду.

Присутність циклічних продуктів реакції Дільса-Альдера в суміші вуглеводнів, що використовуються як основа для виробництва моторних палив, значно підвищує теплоту їх згорання та хімічну стабільність, особливо при їх тривалому зберіганні.

Нижче наведено схеми найбільш типових реакцій Дільса-Альдера з участю наведених вище продуктів піролізу, що призводять до утворення

рідких моно- та біциклічних нафтових вуглеводнів – найважливіших компонентів різних видів моторних палив:

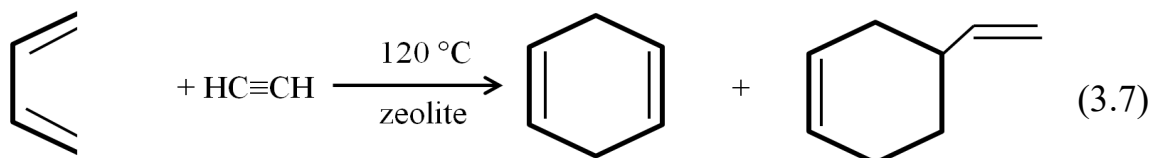


Особливо легко (в більш м'яких умовах) реакції дієнового синтезу протікають в присутності різних каталізаторів. Рационально підібрані каталізатори дозволяють здійснити синтез за участю навіть малоактивних реагентів. При цьому можна суттєво знизити температуру реакції, досягнути більш високої селективності процесу та значно підвищити хімічну стабільність отриманих продуктів.

Використання в якості каталізаторів цеолітвмісних матеріалів, промотованих спеціальними добавками на сьогоднішній день, отримало досить широке застосування у світовій нафтопереробній промисловості.

Відомо, наприклад, що в присутності цеолітів X та Y, які містять катіони міді, димеризація бутадієну-1,3 протікає при 90 °С, що на 150 °С нижче ніж за відсутності каталізатору [109]. Аналогічна реакція бутатієну-1,3 з ацетатом на вказаних цеолітах, протікає при температурі лише 120 °С [110].

Схему цієї реакції можна представити наступним чином:



Керамічні матеріали, що оброблені Zn и Si-вмісними композиціями, дозволяють окрім зниження температури, досягнути суттєвого зниження в продуктах каталітичного піролізу, в порівнянні з некаталітичними процесами, вмісту поліциклічних ароматичних вуглеводнів [111, 112].

Також, про успішне протікання на цеолітвмісних каталізаторах реакцій дієнового синтезу, свідчать данні, наведені в роботі [113].

Таким чином, піроліз полімерних матеріалів, представлених поліетиленом та поліпропіленом на цеолітвмісних каталізаторах, з нанесеними на них металами (наприклад, в вигляді оксидів) створює позитивні умови для проходження реакцій Дільса-Альдера, які, на нашу думку, в найбільшому ступені відповідають за вихід та склад рідких продуктів піролізу, що у подальшому, можуть бути використані при виробництві морських палив.

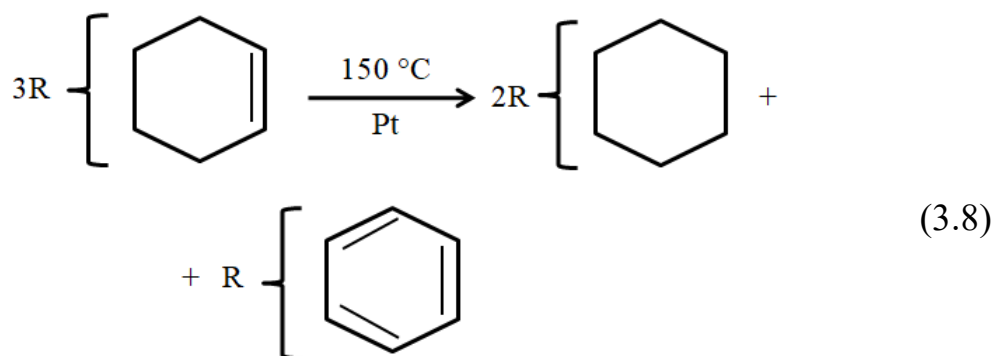
В присутності цеолітів також успішно протікають і реакції іншого типу: диспропорціювання водню в циклічних сполуках різної структури. Так, наприклад, відома реакція диспропорціювання водню в циклічних, головним чином, шестичленних сполуках, яка має назву «незворотного каталізу» [114].

Досить легко диспропорціювання атомів водню відбувається навіть при 80-150 °С в присутності платинового або паладієвого каталізатору, но

потребує більш високої температури в присутності інших каталізаторів (наприклад, цеолітів, оксидів хрому тощо).

При взаємодії в цих умовах багатьох частково гідрованих молекул ароматичних сполук, відбувається перерозподілення їх атомів водню так, що одні молекули повністю гідруються, інші – дегідруються.

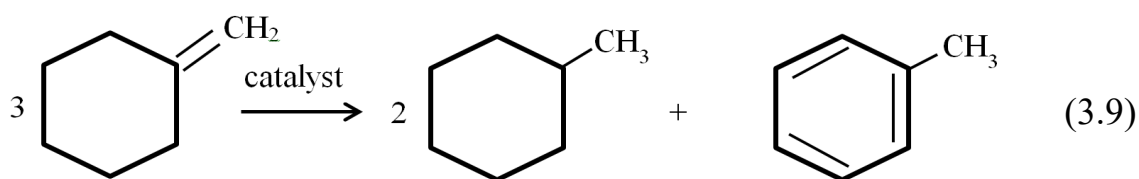
В загальному вигляді, схеми цих реакцій можуть бути представлені наступним чином:

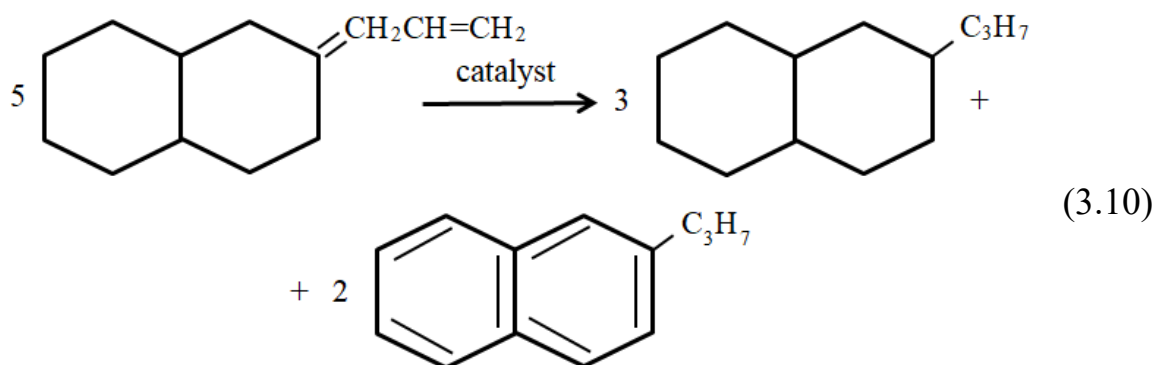


де R – атом водню або алкільний радикал різної довжини та взаємного розташування.

Досить легко протікає незворотній каталіз циклічних вуглеводнів з двома подвійними зв'язками, а також і у випадку, коли подвійний зв'язок знаходиться поза вуглецевим кільцем.

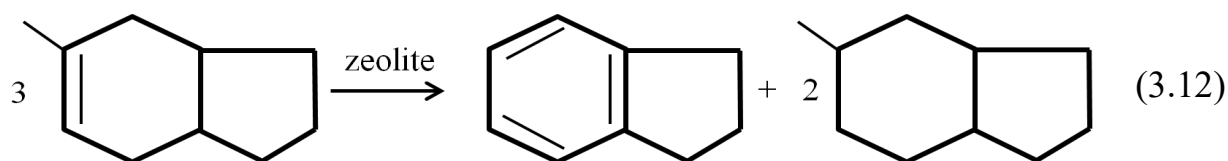
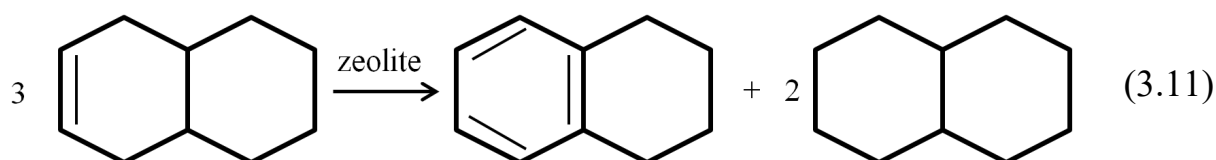
Так, наприклад, проходження реакції диспропорціювання водню за участю п'ятичленних аліциклічних вуглеводнів, а також в біциклічних структурах можна представити наступним чином:





Як вже відмічалось вище, в результаті реакції дієнового синтезу утворюються циклоалкани різної структури. Значна їх кількість виступає вихідною сировиною для проходження реакцій диспропорціювання водню. Виступаючи продуктами дієнового синтезу, вони при тих самих температурних діапазонах, активно взаємодіють один з одним, утворюючи, в остаточному підсумку, більш стабільні сполуки – продукти незворотного каталізу [114].

Схеми таких перетворень можна представити наступним чином:



Взаємною особливістю реакцій диспропорціювання водню, є той факт, що з трьох молекул вихідних циклоолефінів утворюються дві молекули відповідного циклоалкану та лише одна молекула ароматичного вуглеводня, якщо виходити лише з стехіометричних коефіцієнтів рівняння реакції. В продуктах реакції накопичується у два рази більше циклоалканів, ніж сполук ароматичного ряду. Ця обставина має велике значення, якщо основним

завданням є використання продуктів піролізу полімерних матеріалів у якості моторних палив, зокрема морських.

При існуючих обмеженнях за вмістом ароматичних вуглеводнів в різних видах моторних палив – незворотній каталіз слід вважати, одним з найбільш жаданих процесів для отримання вуглеводневих сумішей заданої якості, бо він дає змогу різко знизити вміст небажаних ароматичних сполук в продуктах реакції.

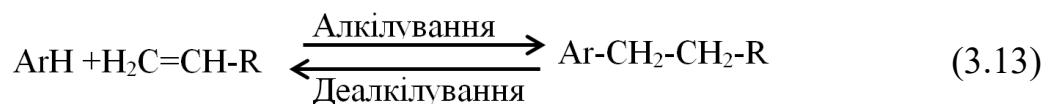
Як і в реакціях Дільса-Альдера продукти реакції диспропорціювання водню збагачуються найбільш цінними вуглеводнями – циклоалканами, що, неодмінно, призводить до поліпшення якості потенційних палив до вимог, які діють у країнах ЄС.

На відміну від реакцій незворотного каталізу процеси алкілування-деалкілування відносять до зворотних реакцій. В умовах низькотемпературного піролізу вуглеводневої сировини мають місце реакції як синтезу нових сполук (у тому числі шляхом алкілування ароматичних вуглеводнів), так і реакції розпаду молекул складної будови, одним із видів яких є деалкілування.

Під час переробки полімерної сировини на першій стадії піролізу превалюють процеси утворення нових сполук, частина яких утворюється саме за реакцією алкілування.

Реакції деалкілування, в цьому випадку, відносяться до вторинних процесів, які протікають на подальших стадіях за участю вже сформованих сполук.

Схему реакцій алкілування-деалкілування, в якій R – аліфатичний радикал а Ar – будь-який ароматичний радикал з структурою бензолу, нафталіну тощо, можна представити наступним чином:



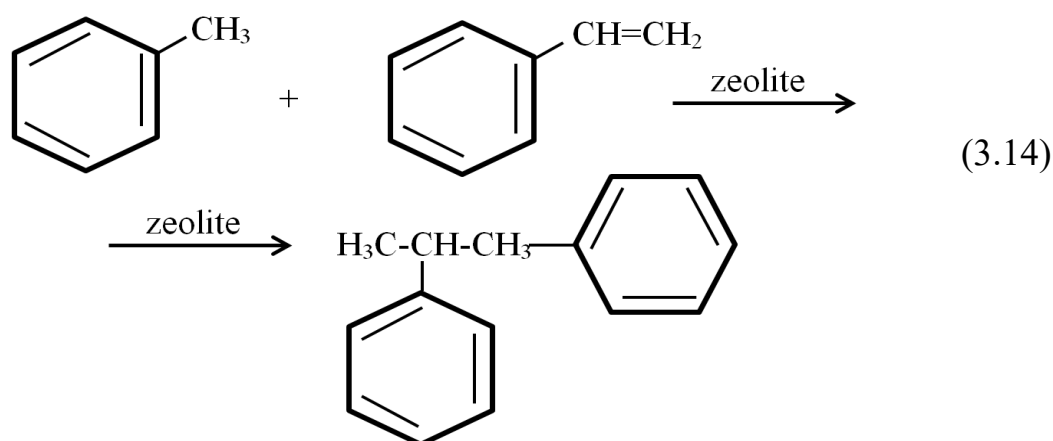
Напрямок протікання цих зворотних реакцій в значному ступені залежить від зовнішніх факторів, які склалися. Наявність активного каталізатору та тиску, як правило, зміщує рівновагу реакції в сторону утворення алкілату (продуктів алкілування).

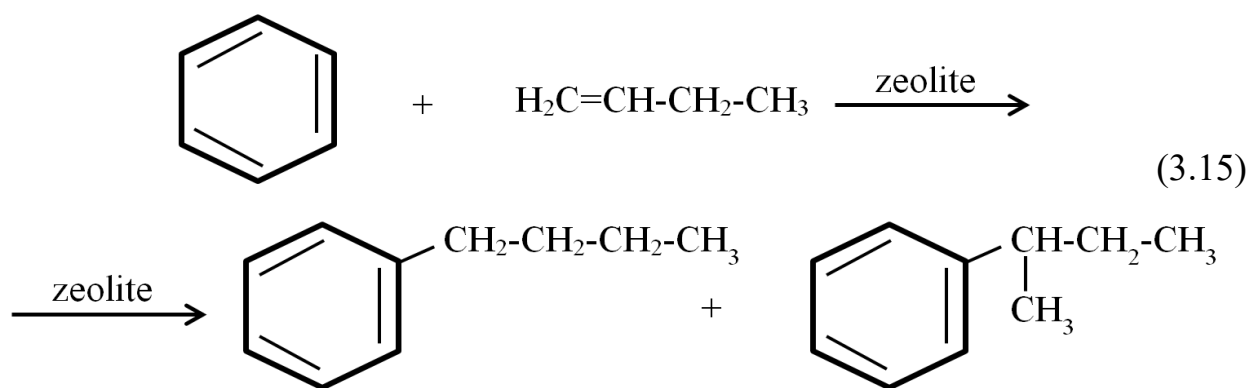
Стрімке підвищення температури процесу в більшому ступені сприяє розпаду молекул складної структури.

Як відомо, моноциклічні ароматичні вуглеводні (бензол і толуол) як найбільш стійкі сполуки цього ряду досить легко утворюються в процесах піролізу різноманітної вуглеводневої сировини. Ці сполуки як і інші ароматичні структури в повній мірі здатні взаємодіяти з ненасиченими вуглеводнями в присутності спеціально підібраних каталізаторів алкілування.

В нашому випадку, на активній поверхні цеолітів, що виконують роль каталізаторів, досить очікуваними є реакції аріалкілування за участю бензолу, толуолу та ненасичених вуглеводнів, наприклад, стирулу та будадієну-1.

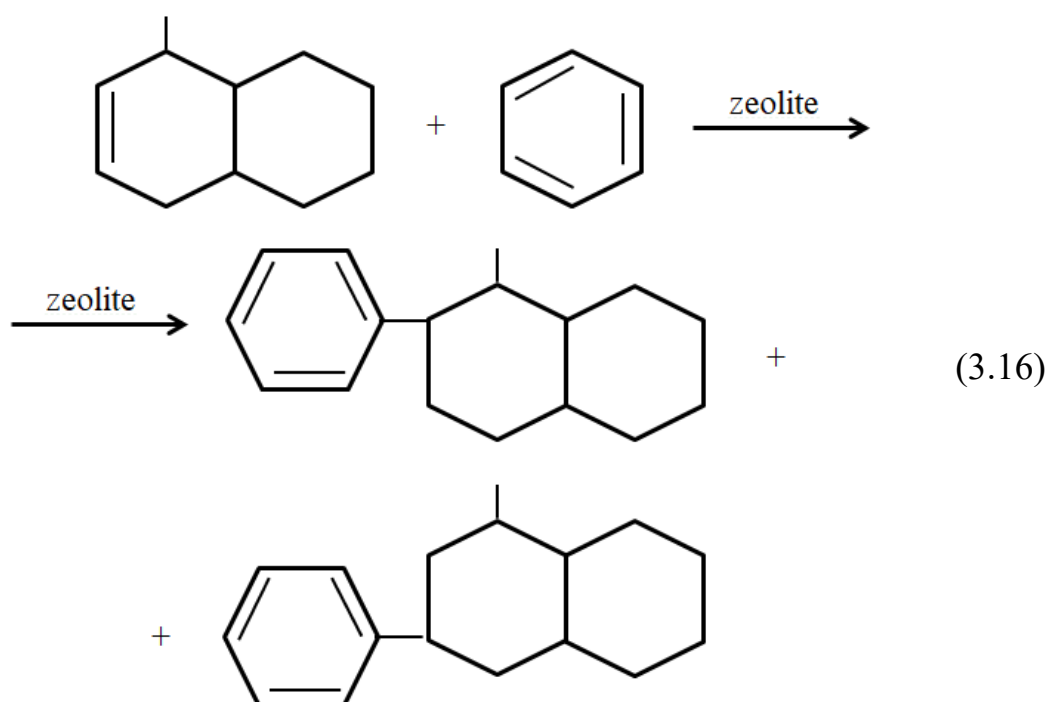
Представимо схеми означених реакцій в наступному вигляді:

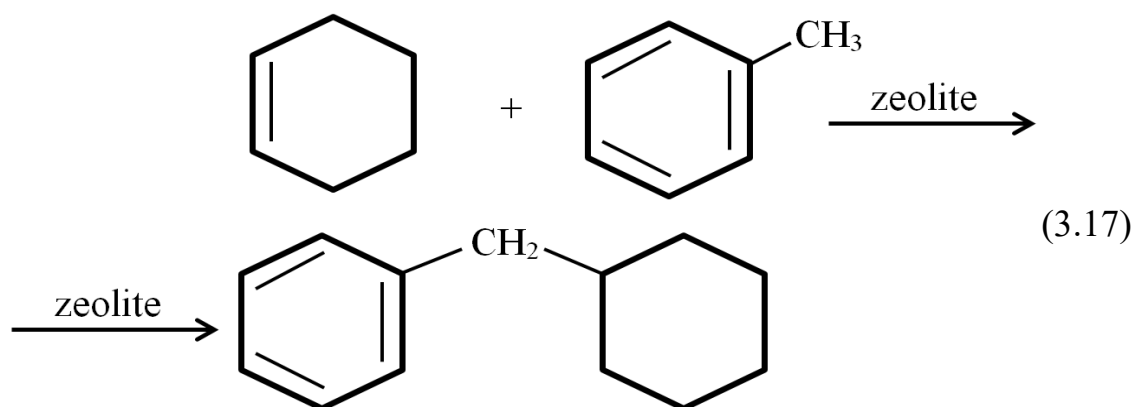




Приватним випадком загального процесу алкілювання є процес циклоалкілювання, що протікає за участю ненасичених вуглеводнів циклічної структури и призводить до утворення більш складних сполук змішаного нафтно-ароматичного типу. Як відмічалось вище, в результаті багатьох реакцій дієнового синтезу утворюються ненасичені циклічні сполуки різної будови. Останні також можуть брати участь в процесах каталітичного алкілювання бензолу і толуолу.

Найбільш імовірними є реакції наступного вигляду:





Слід відзначити, що в нашому випадку продукти реакції алкілювання – це рідкі вуглеводні з досить високою молекулярною масою та температурою кипіння, яка перевищує 250 °С. В сукупності вони є важливою складовою частиною технічних вуглеводневих сумішей, що на сьогоднішній день, використовуються в якості морських палив.

Відмітимо, що деалкілювання – є реакцією подібною до реакцій розпаду алканів. Встановлено, що термічна стійкість бокових алканових ланцюгів є значно нижчою за стійкість циклів. Тому розпад ланцюгів вуглецевих атомів є головним напрямком первинного розпаду алкілнафтенів та алкіларенів. При температурі піролізу близької до 450 °С розщеплення досить довгих алканових радикалів частіше за все відбувається посередині вуглецевого ланцюга. Найбільш складно відщеплюються метильні та етильні групи. Їх повне видалення можливо лише при більш високих температурах. Підвищення тиску при піролізі, як правило, ускладнює деалкілювання, і навпаки, зниження тиску пришвидшує його. Продукти деалкілювання можуть бути насиченими або ненасиченими, при цьому, подвійний зв'язок розташовується як в скороченому боковому ланцюгу ароматичної сполуки, так і в відщепленому фрагменті молекули. При повному глибокому деалкілюванні циклічний радикал завжди насичується воднем, який обов'язково присутній у продуктах розпаду.

Реакції деалкілювання вуглеводневої сировини досить добре вивчені та реалізовані в промислових масштабах. Особливо добре відпрацьовано процес

виробництва бензолу із толуолу [115]. Цей процес спочатку проводили шляхом термічного dealкілування сировини, однак досить швидко його замінили каталітичним dealкілуванням. Наявність каталізатору дозволяє проводити процес при температурах на 150-170 °С нижче, ніж при проведенні термічного процесу. Активність підібраних каталізаторів зберігається досить тривалий час, а селективність каталітичних процесів, частіше за все, є дещо вищою, у порівнянні, з термічними процесами.

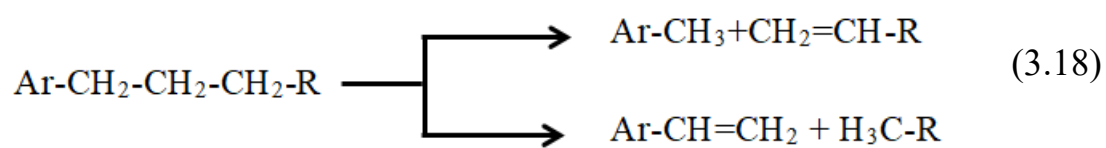
У промислових масштабах в якості каталізаторів застосовують оксиди молібдену, кобальту, нікелю, хрому на носії – оксиді алюмінію. Ступень перетворення сировини за оди прохід крізь шар каталізатору досягає до 75 %.

Сьогодні, методом каталітичного dealкілування переробляють як індивідуальні ароматичні вуглеводні, так і суміші сполук з радикалами різної довжини. Значення енергії активації таких реакцій на різних каталізаторах є близькими та відповідають діапазону 138-167 кДж/моль.

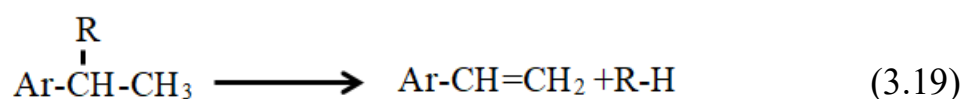
Також, досить добре дослідженим є процес піролізу алкілароматичних сполук більш складної будови. Дослідження показали, що вторинні та третинні алкільні групи відщеплюються значно легше за первинні. Так, на одному каталізаторі і температурі піролізу 500 °С dealкілування ізопропілбензолу доходило до 80 %, у порівнянні з 43 % для н-пропілбензолу [116].

Також слід зазначити, що ізомерні бутілбензоли при 400 °С dealкілувалися наступним чином: н-бутілбензол – до 14 %, втор-бутілбензол – до 49 % та трет-бутілбензол – до 80 % [117]. Очевидно, що така закономірність зберігається і для багатьох інших алкільних радикалів, пов'язаних з ароматичним кільцем. В роботі [118], експериментальним шляхом була встановлена закономірність розщеплення бокових ланцюгів за участю первинних, вторинних і третинних алкільних груп. Означені результати досліджень, узагальнені та представлені у вигляді наступних схем, для різних структур алкільних груп:

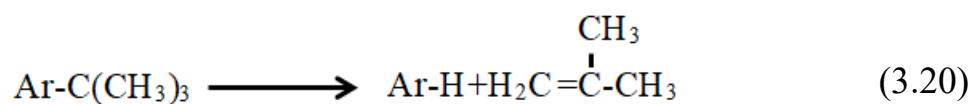
1) Первинні:



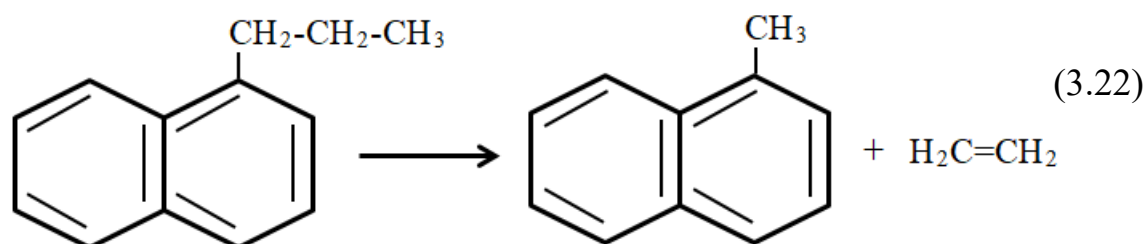
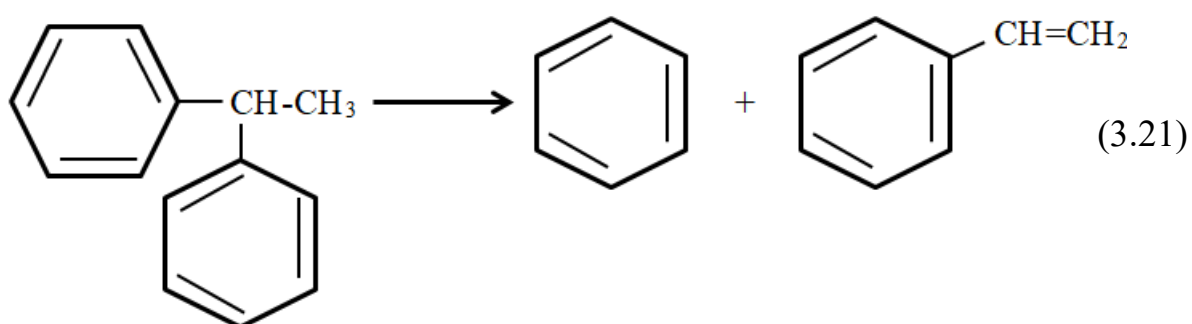
2) Вторинні:

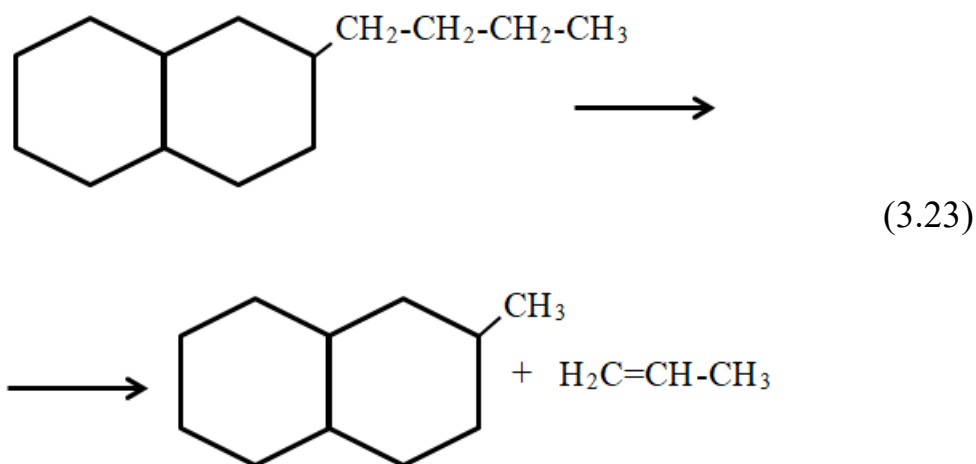


3) Третинні:



Нижче представимо найбільш імовірні реакції деалкілювання з врахуванням продуктів піролізу полімерної сировини.





Зважаючи на все наведене вище, зауважимо, що рідкі продукти реакцій деалкілування будуть містити різні за будовою переважно метилзаміщенні ароматичні вуглеводні та метилциклоалкани.

Таким чином, при температурах піролізу 400-450 °С при деструктивній переробці поліетиленової та поліпропіленової сировини будуть мати місце наступні основні реакції:

- 1) розпад полімерних структур;
- 2) циклізація ненасичених продуктів розпаду;
- 3) алкілування – деалкілування проміжних продуктів;
- 4) синтез найбільш стійких ароматичних сполук та вуглеводнів циклопарафінового ряду.

Від глибини проходження цих реакцій та привалювання того чи іншого типу перетворень вуглеводнів полімерної сировини залежить хімічний склад та вихід газоподібних і рідких продуктів деструкції, а також напівкоксу. В свою чергу, ступень конверсії сировини та розвиток означених вище хімічних процесів суттєво залежить від природи сировини, що переробляється, умов проведення піролізу та властивостей обраних каталізаторів.

3.3 Визначення складу каталізатора для отримання морського палива з полімерної сировини

Сучасні каталізатори, які сьогодні досить широко використовуються в нафтопереробній промисловості, при проведенні вторинних терموкаталітичних процесів переробки вуглеводневої сировини представляють собою матрицю (основу) на яку наносять активні метали (Me), іноді за допомогою різних промоторів.

На теперішній час, багатьма дослідниками, досить активно проводиться пошук нових гомогенних та гетерогенних каталізаторів, які дозволять знизити температуру процесу, підвищити вихід та селективність за цільовими продуктами, розширити сировинну базу процесу піролізу. Певну перевагу у цьому пошуку віддають цеолітвмісним каталізаторам. Значна кількість робіт у цій галузі зумовлено різноманіттям відомих цеолітних структур (найбільш поширеними є X та Y) та відпрацьованими методами їх отримання [119-125]. Відомо, що цеоліти навіть при порівняно низьких температурах повинні проявляти каталітичну дію по відношенню до утворених продуктів розпаду полімерів. Найбільш суттєві трансформації на поверхні цеолітів відбуваються з вуглеводнями олефінового ряду. Це реакції цис-, трансізомеризації, мігрування подвійного зв'язку, скелетної ізомеризації, перенесення водню та дегідроциклізації [126, 127].

Завдяки регулярній структурі та наявності значної кількості пор і порожнин певного розміру, цеолітні каталізатори в повній мірі забезпечують високу селективність хімічних перетворень. Це відбувається за рахунок стеричних обмежень на розмір та просторову будову молекули реагенту або продукту. В таких випадках склад продуктів синтезу в значному ступені визначається наявністю формаселективних ефектів (відповідність розміру молекули розміру порожнини цеоліту), кількістю та розміром реакційних центрів, активністю процесів дифузії в мікропорах каталізатору. Такі важливі властивості цеолітів дозволяють проводити на їх поверхні такі реакції

синтезу, які в звичайних умовах потребують більш високі температури або використання рідкоземельних металів.

Дослідження, проведені в роботі [128] показали, що для отримання рідкого палива з вторинної полімерної сировини в якості каталізатору піролізу можна використовувати цеоліти. Результати проведених досліджень представлені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Піроліз пластикових відходів з використанням каталізаторів на основі цеоліту

Тип полімеру	Тип каталізатору	Температура реакції, °С	Селективність	Каталізатор/ полімер
Полістирол і поліолефіни (PS/PO)	Y-цеоліт	600	90 % за вмістом ароматики	1:1
Поліетилен і поліпропілен (PE/PP)	USY-цеоліт	500	80 % за рідкими продуктами	1:10
Полістирол (PS)	Природний/ штучний цеоліт	450	54 % за рідкими продуктами	1:10
Поліетилен високої густини (HDPE)	Co-Y-цеоліт	600	68% від утворення водню	2:1
Суміш (HDPE /PP /PS /PET)	Регенований ZSM-5	440	97,4 % від вмісту ароматики	1:10
Суміш (PE /PP / PS / PET)	ZSM-5	550	50,7 % від вмісту C ₃ -C ₄	1:10

Також, в роботі [129], для здійснення каталітичного піролізу полімерної сировини, запропоновано використовувати просушений (вміст вологи не більше 5 %) та подрібнений каталізатор Zeolite Socony Mobil-5 (H-ZSM-5) при співвідношенні пластик/каталізатор – 10:1. Показники якості продуктів, що отримані за цією технологією, наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Властивості отриманих палив

Найменування показника	Одиниці вимірювання	Марка палива	
		DF100	PF100
Температура спалаху	°C	57	73
Температура займання	°C	59	82
Кінематична в'язкість при 40 °C	мм ² /с	2,83	7,29
Густина при 40 °C	кг/м ³	812	821
Теплота згоряння	МДж/кг	44,81	41,11

Значне розповсюдження в якості основного промислового каталізатора каталітичного крекінгу і піролізу вуглеводневої сировини отримав цеоліт H-ZSM-5, який не містить великих порожнин (діаметр пор становить 5,1 - 5,6 Å). Каталізатори H-ZSM-5 застосовуються в установках каталітичного крекінгу важкої сировини для отримання бензинових фракцій з високою стійкістю до детонації та легких олефінів [130].

До переваг означеного каталізатору відноситься його помірна вартість та здатність до модифікування, яка є необхідною, якщо використовувати його в процесах каталітичного піролізу, спрямованого на отримання «екологічних» дизельних або морських палив.

Зважаючи на це, основою для отримання каталізатора, який можна використовувати в процесі піролізу полімерної сировини, здобувачем було обрано саме промисловий каталізатор H-ZSM-5, який на сьогоднішній день,

має помірну ціну та здатен забезпечити промислові об'єми виробництва морського палива.

Досягти більш високої селективності процесу піролізу дозволяють добавки до каталізатору H-ZSM-5, представлені різними металами змінної валентності, що впроваджені в матрицю цеолітів. Їх роль зводиться до поглиблення та розвитку найбільш бажаних реакцій синтезу сполук заданої структури і, як наслідок, підвищення виходу та якості морських палив, за рахунок зниження кількості побічних продуктів.

Вибір того, чи іншого матеріалу каталізатору повинен здійснюватися на стадії проектування виробництва та проходить за алгоритмом, який наведено на рис. 3.2. Запропонований алгоритм складається з 4-х блоків, які пов'язані між собою та в яких проводиться оцінювання обраних матеріалів (Me) у порівнянні з існуючими промисловими аналогами.

Блок №1 включає в себе визначення вартості матеріалів (V_M) та їх порівняння з вартістю промислових аналогів ($V_{п.а.}$). Якщо, визначена вартість матеріалів є нижчою за вартість відповідних промислових аналогів, то відбувається перехід до блоку №2. При цьому, найбільш перспективними, будуть вважатися ті недорогі метали, які здатні або частково, або повністю замінити в складі каталізатору, такі рідкоземельні метали як Pt, Pd, La, W, Mo, Re, Ir, Zr. На сьогоднішній день, до числа більш дешевих аналогів, можна віднести Zn, Fe, Co, Ni.

Використання цих металів в складі каталізаторів піролізу вуглеводневої сировини, у тому числі і вторинної полімерної, має значну перспективу. Якщо «ні», то здійснюється додатковий пошук матеріалів, які можуть задовільнити цю вимогу (Цикл №1).

Блок №2 включає в себе визначення об'ємів матеріалів (V_M) та порівняння їх з промисловими аналогами ($V_{п.а.}$). Обрані матеріали каталізаторів мають перспективу у використанні, лише в тому випадку, коли вони здатні забезпечити виробництво каталізатору у промислових об'ємах, здатних задовільнити існуючий попит.

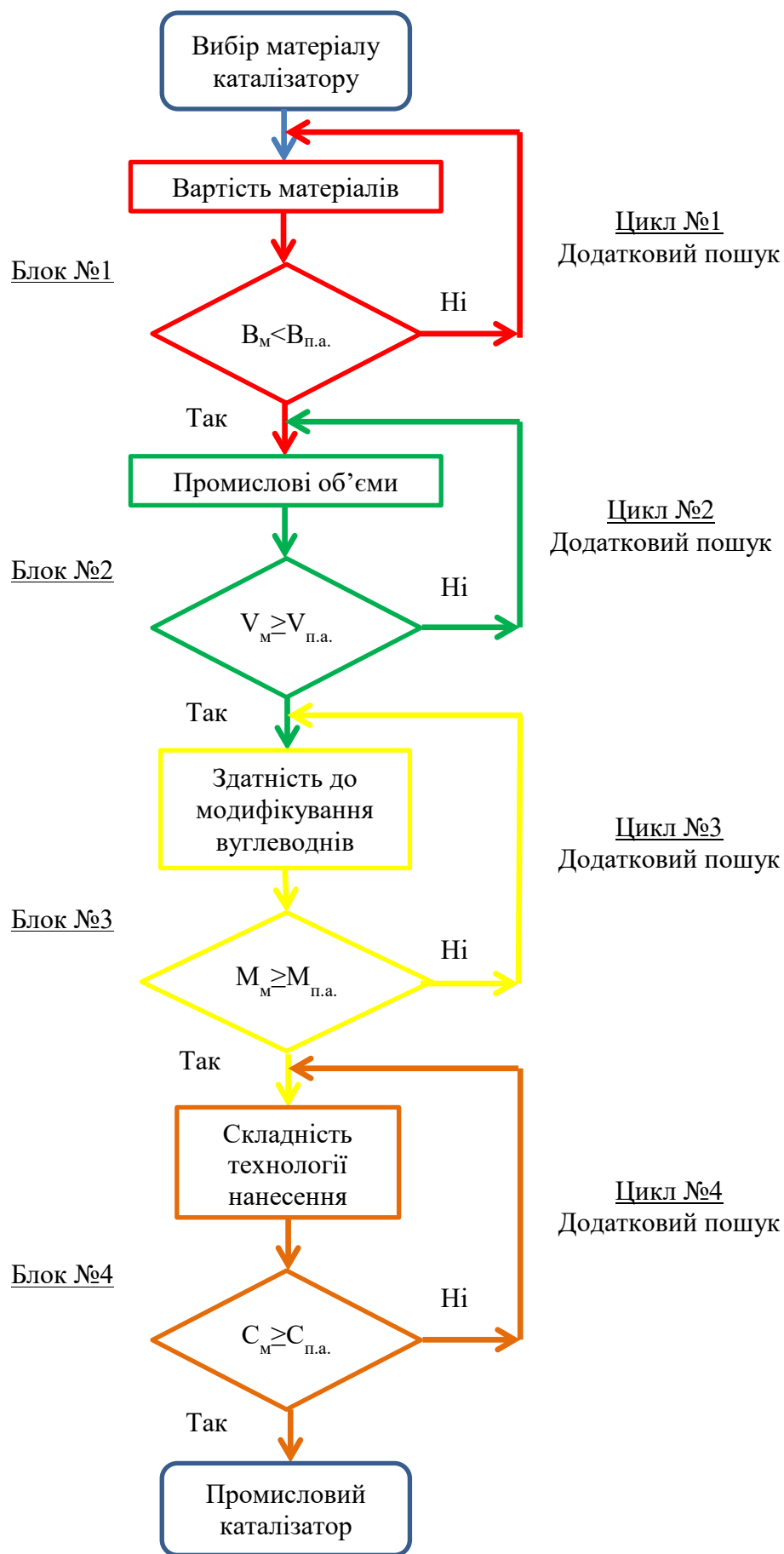


Рисунок 3.2 – Алгоритм підбору матеріалів для каталізатору

До цих матеріалів можна віднести ті, які досить широко використовуються в різних галузях промисловості, або є відходами виробництва та споживання. Якщо «ні», то здійснюється додатковий пошук матеріалів, які можуть задовільнити цю вимогу (Цикл №2).

Блок №3 відповідає за визначення та порівняння здатності до модифікування вуглеводневої сировини (M_m) з існуючими промисловими аналогами ($M_{п.а.}$). Цей блок поєднує основні властивості матеріалів каталізатору, які здатні впливати на масовий вихід та властивості отриманих продуктів.

Обрані матеріали каталізатору, можуть бути впроваджені у промисловість, тільки у тому випадку, коли вони володіють не гіршою здатністю до модифікування вуглеводневої сировини ніж промислові аналоги [131]. Якщо «ні», то здійснюється додатковий пошук матеріалів, які можуть задовільнити цю вимогу (Цикл №3).

Блок №4 – це останній блок алгоритму, який пов'язаний з визначенням та порівнянням складності технології нанесення обраних матеріалів (C_m) на основу, з існуючими промисловими аналогами ($C_{п.а.}$). Якщо, технологія нанесення обраних матеріалів на основу каталізатору буде реалізовано в рамках вже існуючих промислових умов, або навіть за більш простою технологією, то вона має перспективу. Тобто, при її реалізації не виникає необхідність створення нових виробничих ліній, апаратів, умов тощо. Якщо «ні», то здійснюється додатковий пошук матеріалів, які можуть задовільнити цю вимогу (Цикл №4).

Таким чином, підібравши метали, які відповідають вимогам, представленим на рис. 3.2, можна отримати новий каталізатор типу Me-H-ZSM-5, який дозволить отримувати «екологічне» морське паливо з вторинної поліолефінової сировини.

Виходячи з існуючих літературних даних здобувачем було обрану двохстадійну схему переробки поліолефінової сировини в морські палива з

використанням на кожній стадії різних умов проведення реакцій та каталізаторів Me-H-ZSM-5.

Дана схема передбачала, що на першій стадії проводилися реакції глибокої деструкції сировини з утворенням реакційноздатних продуктів розпаду полімерів, реакції спрямованого синтезу окремих класів вуглеводнів, які здатні скласти основу висококиплячих фракцій, що будуть використані при виробництві морських палив. На другій стадії здійснювалися реакції гідрування ненасичених та ароматичних сполук, що містилися в отриманих продуктах піролізу. Також, на цій стадії можуть протікати реакції конденсації, ущільнення та деалкілування отриманих вуглеводнів.

В якості промоторів реакцій розпаду вихідної поліолефінової сировини та синтезу проміжних продуктів, виступають катіони Zn, Fe, реакції гідрування промотує Ni. Метали для нанесення на каталізатор та їх концентрації, температурні режими процесів, їх тривалість та інші параметри були визначені здобувачем на підставі та у суворій відповідності до світового практичного досвіду використання каталізаторів при переробці вуглеводневої сировини в моторні палива, що наведені нижче.

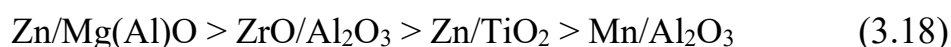
Так, відома робота [132] в якій для переробки висококиплячої фракції нафти (газойлю) в низькокиплячі паливні дистиляти пропонується використовувати геторегений каталізатор, який в своєму складі поряд з іншими металами містить 2,26 % Fe та 1,82 % Zn. Такий каталізатор сприяє підвищеному загальному виходу рідких продуктів (при 500 °C – 71,75 %, при 450 °C – 95,99 %) та власне виходу середніх дистилятних фракцій (при 500 °C – 29,30 %, при 450 °C – 32,10 %). Причому, при температурі крекінгу 500 °C, вихід фракції 201-270 °C складає на 6,30 % більше ніж фракції п.к. - 201 °C; при температурі крекінгу 450 °C, вихід фракції 201-270 °C складає на 13,20 % більше ніж фракції п.к.-201 °C.

Відзначимо, що оксиди Zn та Fe також широко використовується в якості добавок до каталізаторів крекінгу, які випускають компанії Grace Davison, Mobil, Statoil, Exxon Mobil. Ці добавки можна використовувати як окремий компонент або вони можуть бути включені в матрицю каталізатора крекінгу. В

комбінації з іншими металами (La або Ce) вони сприяють зниженню вмісту сірки в середніх дистилятах [133, 134].

Нанесення оксиду Zn, шляхом осадження на оксид Al дозволяє знизити вміст сірки у бензиновій фракції до 40 %. Добавка оксиду Zn адсорбує сірчисті сполуки, потім відбувається їх крекінг на кислотних центрах каталізатора [135, 136].

Здатність добавок до зниження вмісту сірки в дистилятних фракціях каталітичного крекінгу важкої вуглеводневої сировини зменшується в ряду [137]:



Відома робота [138] в якій промисловий каталізатор ZSM-5 модифікувався Zn, шляхом просочення або іонного обміну з водного розчину азотнокислого Zn. Отриманий при цьому каталізатор Zn-HZSM-5, використовувався при здійсненні синтезу (при температурі 340 °C та тиску 10 МПа) з діметилового ефіру, рідких вуглеводнів зі зниженим вмістом ароматичних сполук.

Модифікація базового каталізатора Fe призводить до поглиблення процесів крекінгу важкої вуглеводневої сировини. Так, в роботі [139] представлені дані, що свідчать про суттєвий вихід світлих фракцій (180-360 °C – 48,4 %) при каталітичному крекінгу деасфальтизату гудрону (густина – 924 кг/м³, вміст сірки – 1,65 % мас.). При цьому, вміст в каталізаторі масової долі ацетилацетонату Fe, складає 250 млн⁻¹. Зазначимо, що вихід газойлевої фракції при використанні каталізатору з ацетилацетонатом Fe на 4,0 % вище ніж при використанні ацетилацетонату Co; на 3,8 % вище ніж при використанні ацетилацетонату Mo; на 1,2 % – вище ніж при використанні ацетилацетонату Ni. Але в наслідок цього, в складі цієї фракції спостерігається зростання ненасичених (олефінових) вуглеводнів: на 9-10 % ніж при застосуванні ацетилацетонатів Co і Ni.

В роботі [140] представлено дослідження щодо проведення каталітичного парового крекінгу гудрону при температурі 450 °C та тиску 2,0

МПа. В якості каталізаторів було використано систему метал – основа дисперсного каталізатору (серед металів було обрано: Mo, Ni, Co, Fe, Al). Використання Fe в дисперсних каталізаторах дозволило значно збільшити сумарний вихід паливних фракцій (до 29,3 %), у порівнянні з іншими металами. Так, збільшення дизельної фракції (межі википання 200-360 °С) склало: на 3,6 % вище ніж при застосуванні Mo; на 6,7 % вище ніж при застосуванні Ni; на 4,3 % вище ніж при застосуванні Co; на 4,4 % вище ніж при застосуванні Al. Це можна пояснити протіканням процесу окисного крекінгу [141]. При цьому також спостерігається збільшення виходу газоподібних продуктів (відповідно до механізму, за рахунок утворення CO і CO₂) та продуктів ущільнення. Тобто зростає конверсія гудрону, що є наслідком локального перегрівання на поверхні каталізатора через екзотермічність процесу окиснення. Також, дисперсний каталізатор, що містить Fe володіє певним знесірющим ефектом – зниження вмісту сірки в рідких дистильатних продуктах на 17,8 % нижче ніж у сировині. Ще одним з найважливіших властивостей каталізатору, який містить Fe, у порівнянні з каталізаторами на інших металах, є збільшення в рідких продуктах крекінгу співвідношення H:C.

Запропоновано використовувати в нафтопереробній промисловості каталізатор, що складається з сукупності нанорозмірних частинок тривалентного оксиду Fe, отриманих методом гідролізу солі FeCl₃*6H₂O у воді з домішкою поверхнево-активних речовин та солей. Цей каталізатор, при проведенні низькотемпературного окиснювального крекінгу (температура – 80 °С, тиск – 0,1 МПа, окислювальний агент – перекис водню та/або кисень) мазуту (межі википання понад 350 °С) або вакуумного газойлю (межі википання 350-500 °С), дозволяє отримувати продукти меншої густини та в'язкості ніж вихідна сировина. Причому, при крекінгу мазуту в отриманих продуктах, різко збільшується частка фракцій з температурою кипіння вище за 450 °С (збільшення складає 35 %). При крекінгу вакуумного газойлю, збільшився вихід фракцій (збільшення склало лише 10 %), що мають межі википання 90-350 °С [142].

Відзначимо, що введення катіонів Zn в керамічну матрицю каталізатору дозволяє знизити температуру піролізу, кількість напівкоксу та вміст у

продуктах піролізу органічних сірковмісних сполук. В ряді випадків, при введенні катіонів Zn у поєднанні з іншими металами в матрицю цеолітного каталізатору, відбувається синергетичне промотування реакцій ароматизації вуглеводневої сировини завдяки формуванню на їх поверхні нових бренстедовських та льюїсовських кислотних центрів.

Використання каталізатору на основі оксиду Fe, як і Zn, дозволяє знизити температури піролізу (у середньому на 50-100 °C), підвищити співвідношення Н:С. Тобто, досягається підвищення виходу високотемпературних дистилатних фракцій при утворенні мінімальної кількості легких паливних фракцій. Означені властивості Fe та Zn є досить цінними та можуть бути використані при виробництві морських палив, шляхом каталітичного піролізу полімерної сировини [143].

На нашу думку, найбільшого ефекту можна досягти при одночасному використанні цих двох металів. В цьому випадку отриманий каталізатор стає більш універсальним та застосовується для більш широкого спектра полімерної сировини (навіть для тої, що містить у своєму складі сірку).

Нікель відноситься до тих металів VIII групи, які часто використовують у промислових каталізаторах вторинних процесів переробки вуглеводневої сировини. Дані метали, насамперед, використовують для процесу гідроочищення дистилатних фракцій: керосинової та дизельної. Поєднання нікелю з такими металами як молібден або вольфрам надає їх сумішам та сплавам біфункціональні властивості – здатність здійснювати одночасно і гомолітичні та гетеролітичні реакції. Ці суміші та сплави є стійкими до отруйної дії сірчистих і азотистих сполук, що містяться в нафтовій сировині. Каталізатори, що містять у своєму складі Ni є більш активними при низьких температурах та тисках (температура 20-40 °C та тиск 0,1 МПа), у порівнянні з каталізаторами на основі Co [144].

Так, при нанесенні Ni на гетерополіз'єднання (ГПЗ), які у свою чергу, наносяться на γ -Al₂O₃, SiO₂ або вуглець, можна отримати високо дисперсні і стабільні частинки Ni з розвиненою активною поверхнею (розмір 2-4 нм, поверхня 60-330 м²/г). На цих каталізаторах відбувається активація водню, який

накопичується в оксидній фазі гетерополізі'єднань, які, у свою чергу, також виступають активною фазою каталізатора. В процесі каталітичного крекінгу відбувається постійний обмін воднем між Ni і гетерополізі'єднаннями і далі між вуглеводнями, що гідруються. Процес інтенсивної міжфазної дифузії водню, пояснює високу активність таких каталізаторів, навіть при дуже малому вмісті Ni (2-6 мас. % порівняно з 50-60 % у Ni-Cr промислових каталізаторах гідрування) та проведення процесу гідрування при відносно низькому тиску водню (до 1 МПа). Каталізатори, в яких Ni нанесено на гетерополізі'єднання W, можуть бути використані в реакціях гідрування, гідродearоматизації (гідрування моно- та біциклічних ароматичних сполук) та гідростабілізації (гідрування олефінів). Використання каталізаторів типу Criterion 354 (Ni-W)/S/Al₂O₃) та МД (Ni-ГПЗ/Al₂O₃) дозволяє досягти ступень конверсії ароматичних сполук на рівні 50-95 % та 90-100 %, відповідно. Причому, при використанні каталізатору типу МД, гідрування ароматичних сполук відбувається при тиску 0,5-3,0 МПа [145-147].

В роботі [148] отримано Ni-W сульфідні нанорозмерні каталізатори для гідрування моно-і біциклічних ароматичних вуглеводнів і реакцій перетворення дібензотіофена при температурі 350°C і тиску водню 5,0 МПа.

Дослідження, представлені в роботі [149] показали, що додавання Ni до каталізаторів, що містять сульфіди MoS₂ і WS₂ створює центр Ni-(SH)_x, який є значно активнішим, ніж центри, пов'язані з Mo або W при гідруванні сірковмісних та ароматичних сполук.

Авторами роботи [150] отримано каталізатори Nano Ni-W з різним вмістом вольфраму, які використовувалися при реакціях гідрування етилбензолу. Найкращий результат було отримано на каталізаторі зі співвідношенням W/Ni, рівним 0,16, що пояснюється взаємодією між легованими Ni та W і збільшенням площі поверхні каталізатора.

Відома робота [151] в якій з метою зниження вмісту ароматичних сполук в моторних паливах та розчинниках, були проведені дослідження щодо гідрування моноароматичних сполук (толуолу), частково

гідрогенізованих поліароматичних сполук (тетраліну) і поліароматичних сполук (нафталіну) на каталізаторі, який містив Ni.

Авторами роботи [152] були отримані сульфідні нікель-вольфрамові нанокаталізатори для гідрування ароматичних вуглеводнів (HCs). Каталітичну активність синтезованих каталізаторів досліджували при гідруванні модельних сумішей моно- та біциклічних ароматичних вуглеводнів та конверсії дібензотіофена в реакторі періодичної дії при температурі 350 °C і тиску водню 5,0 МПа. Встановлено, що досліджувані каталізатори можуть бути використані у нафтопереробній промисловості для гідроочистки дистильованих паливних фракцій нафти.

Таким чином, підсумувавши інформацію, яка наведена вище зазначимо, що катіони Ni є досить дешевими, доступними та ефективним переносниками атомів водню в реакціях гідрування вуглеводнів різних класів. Впровадження цього металу до керамічної матриці каталізатору H-ZSM-5 забезпечує повне переведення залишкових ненасичених структур в насичені сполуки, гідрування більшої частини ароматичних вуглеводнів, що сприяє максимальному наближенню показників якості рідких продуктів піролізу до вимог, що висуваються до товарних морських палив. Відповідно до цього, запропонуємо для обраної двохстадійної схеми переробки поліолефінової сировини в палива для судноплавства (зокрема морські палива), на першій стадії процесу, використовувати суміш каталізаторів Zn-H-ZSM-5 та Fe-H-ZSM-5, на другій – каталізатор Ni-H-ZSM-5. Причому, концентрація ZnO в цеолітному каталізаторі, складає 3,0 %, Fe₂O₃ – 2,0 %, а Ni на рівні 4,0 %. Введення Zn, Fe та Ni до складу каталізатору, здійснювалося у відповідності до методики, що описана у РОЗДІЛІ 2.

3.4 Висновки до 3 розділу

1) Процес піролізу поліолефінової сировини є досить складним технологічним процесом, який складається з первинних та вторинних

реакцій. До первинних реакцій відносяться реакції розриву полімерних ланцюгів при яких утворюються алкани, олефіни та вільні радикали, до вторинних – реакції взаємодії продуктів, утворених під час первинних реакцій.

2) Незалежно від типу поліолефінової сировини продукти її піролізу завжди будуть представлені алканами (нормальної та ізомерної структури), олефінами (нормальної та ізомерної будови) з числом атомів вуглецю від 4 до 16. В меншій кількості в них можуть міститися алкадієни (бутадієн-1,3, ізопрен, ізомерні гексадієни), циклічні вуглеводні (циклогексан і циклогенсен), ароматичні вуглеводні (бензол, толуол).

3) Температура піролізу виступає тим фактором, керуючи яким можна регулювати вихід того чи іншого продукту. Підвищення температури піролізу полімерної сировини призводить до зменшення виходу рідких продуктів деструкції та збільшенню газоподібних продуктів та твердого залишку. З метою отримання підвищеного виходу рідких продуктів піролізу (які виступають основою для виробництва морських палив) поліолефінової сировини та економії енергоресурсів (теплової енергії) максимальний діапазон температур піролізу не повинен перевищувати 400-470 °С.

4) При каталітичному піролізі поліолефінової сировини, в інтервалі температур 400-470 °С протікають реакції розпаду полімерних структур, циклізації ненасичених продуктів розпаду, алкілування – деалкілування проміжних продуктів, синтез найбільш стійких ароматичних сполук та вуглеводнів циклопарафінового ряду. Ступень конверсії поліолефінової сировини, розвиток означених вище хімічних процесів та вихід газоподібних і рідких продуктів деструкції, а також напівкоксу, суттєво залежить від природи сировини, що переробляється та властивостей каталізаторів.

5) Висунуто гіпотезу щодо можливості отримання морського палива шляхом двохстадійного каталітичного піролізу вторинної поліолефінової сировини. На I стадії на суміші (1:1) цеолітвмісних каталізаторів Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5 (вміст ZnO – 3,0 %, а Fe₂O₃ – 2,0 %) проводяться реакції глибокої

деструкції сировини з утворенням реакційноздатних продуктів розпаду полімерів, які приймають участь у реакціях спрямованого синтезу, на II стадії процесу, на катализаторі Ni-H-ZSM-5 (вміст Ni в цеолітному катализаторі, складає 4,0 %) – реакції гідрування, конденсації, ущільнення та деалкілування отриманих вуглеводнів.

б) Введення катіонів Zn та Fe в керамічну матрицю катализатору піролізу дозволяє знизити температуру піролізу, підвищити співвідношення Н:С (при застосуванні Fe), знизити чутливість катализатора до сірки (при застосуванні Zn), підвищити конверсію вихідної сировини. Тобто, досягається підвищення виходу високотемпературних дистилятних фракцій при утворенні мінімальної кількості легких паливних фракцій. Сумісне використання цих двох металів в складі катализатору, робить його більш універсальним та дає змогу використовувати для широкого спектру полімерної сировини. Введення Ni до керамічної матриці катализатору забезпечує повне переведення залишкових олефінових структур в насичені сполуки, гідрування частини ароматичних вуглеводнів, що сприяє максимальному наближенню показників якості рідких продуктів піролізу до вимог, що висуваються до товарних морських палив.

РОЗДІЛ 4

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МОРСЬКОГО ПАЛИВА, ОТРИМАНОВОГО З ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ

Експериментальні дослідження щодо можливості використання, отриманих з вторинної полімерної сировини фракцій, в якості морського палива складаються з п'яти окремих етапів:

- 1) Формування матеріального балансу процесу піролізу.
- 2) Визначення групового і індивідуального хімічного складу.
- 3) Визначення показників якості.
- 4) Визначення співвідношення Н:С.
- 5) Статистична обробка експериментальних даних.

4.1 Формування матеріального балансу процесу піролізу

Матеріальний баланс процесу каталітичного піролізу HDPE та PP, що здійснено в умовах, наведених в РОЗДІЛІ 2, представлено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Матеріальний баланс процесу каталітичного піролізу

№ п/п	Найменування продуктів піролізу	HDPE	PP
1.	Каталізатор: - Перший реактор (1:1) - Другий реактор	Zn-H-ZSM-5 / Fe -H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5	
2.	Вуглеводневі гази, водень, %	9	10,5
3.	Фракція 40-180 °С, %	12	10
4.	Фракція 180-360 (380) °С, %	70,0	68,5
5.	Твердий залишок (напівкокс), %	8	10
6.	Втрати, %	1	1

Аналіз даних, наведених в табл. 4.1. показав, що вихід продуктів каталітичного піролізу за однакових умов проведення процесу для HDPE та PP не суттєво (на 1,5 %) відрізняється один від одного. Фракція 180-360(380) °С, яка використовується при виробництві морських палив, в загальному балансі, привалює (вихід складає 68,5-70,0 %) над іншими фракціями. Спостерігається досить не великий вихід (8-10 %) твердого залишку піролізу. Це пояснюється тим, що обрані полімери не схильні до карбонізації [153]. Отримані результати повністю підтверджують гіпотезу щодо підвищеного виходу цільового продукту, що досягається обраними умовами піролізу та активними металами каталізатору (див. РОЗДІЛ 3).

4.2 Визначення групового і індивідуального хімічного складу отриманих фракцій

Аналіз групового і індивідуального хімічного складу проводився для фракції 180-360(380) °С, яка є основою для виробництва морського палива. Усереднені результати аналізу групового хімічного складу, отримані з використанням капілярного газового хроматографу Shimadzu GC 2010 Plus, представлені у табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Груповий хімічний склад фракції 180-360(380) °С

№ п/п	Клас вуглеводнів	HDPE		PP	
		Вміст груп вуглеводнів, % (об.)			
		Реактор №1	Реактор №2	Реактор №1	Реактор №2
1.	Парафіни	34	20	35	22
2.	Нафтени	13	67	9	64
3.	Олефіни	37	<1	39	<1
4.	Арени	16	12	17	13

Отримані здобувачем експериментальні дані, дозволяють в певному ступені судити про перетворення вуглеводневої сировини на кожній ступені процесу, на кожному з обраних каталізаторів.

При визначенні групового хімічного складу, як і у випадку з матеріальним балансом спостерігається певна кореляція у дослідженнях за участю HDPE та PP (див. табл. 4.2).

Як видно з табл. 4.2, запропонована технологія, дозволяє отримати фракцію 180-360(380) °С, яка характеризується вмістом ароматичних вуглеводнів на рівні до 13 % та досить низьким вмістом олефінів (до 1 %), що, у свою чергу, є досить позитивним моментом при використанні цього продукту в якості товарного морського палива.

В табл. 4.3-4.4 представлено структурні формули, молекулярна маса (M, од.) та температура кипіння ($T_{\text{кип}}$, °С) індивідуальних сполук, які було ідентифіковано в продуктах піролізу обраної полімерної сировини.

Представлені результати, навіть у своїй сукупності не в змозі об'єктивно представити істинний склад багатокomпонентних сумішей продуктів піролізу, але на їх базі можливо сформулювати де-які положення щодо хімічних перетворень вуглеводневої сировини.

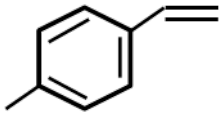
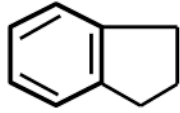
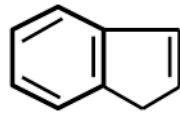
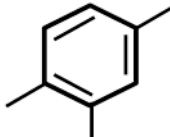
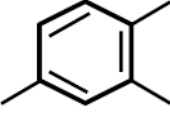
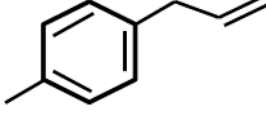
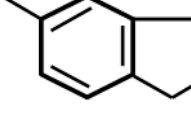
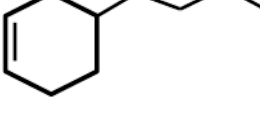
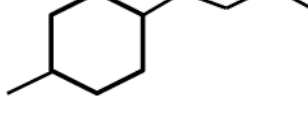
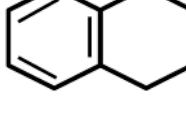
Перед усім це набір вуглеводнів різних класів: ароматичних, змішаних нафтенно-ароматичних та циклоолефінів. Наявність в продуктах піролізу різних моно- і біциклічних структур з молекулярною масою 118-180 од. після першого реактору та 142-192 од. після другого реактору свідчать про те, що при заданому температурному режимі в першому реакторі пройшли процеси глибокого розпаду макромолекул полімеру, продукти якого, очевидно, стали вихідним матеріалом для синтезу (конденсація, ущільнення та dealкілування вуглеводнів) перерахованих вище структур.

Синтез таких достатньо складних циклічних вуглеводнів в звичайних (не каталітичних) умовах з простих вихідних сполук пов'язаний з певними складностями та потребує здійснення де-кілька стадій.

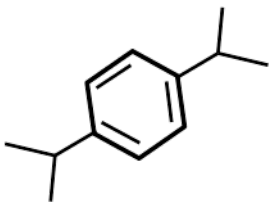
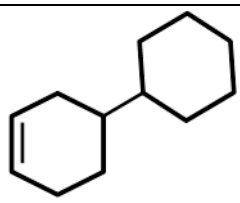
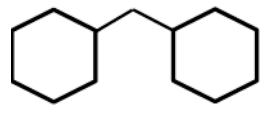
Таблиця 4.3

Вуглеводні, що ідентифіковані в фракції 180-360(380) °С

після першого реактору

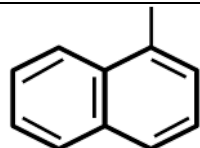
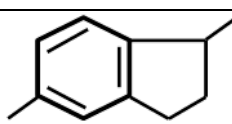
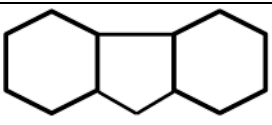
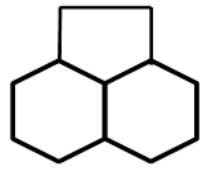
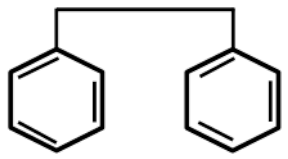
№ п/п	Найменування вуглеводня	Структурна формула	М	T _{кип} , °С
1.	п-метилстирол		118	173
2.	2,3-дигідроінден		118	177
3.	Інден		116	182
4.	1,2,4,5-тетраметилбензол		134	197
5.	1,2,3,5-тетраметилбензол		134	198
6.	1-аліл-4-метилбензол		132	184
7.	5-метил-інден		130	207
8.	4-бутил-циклогексен		138	202
9.	1-бутил-4-метил- циклогексан		154	206
10.	1,2,3,4-тетрагідро- нафталін		132	208

Продовження табл. 4.3

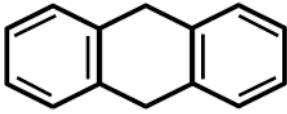
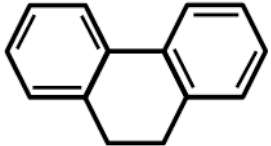
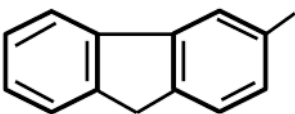
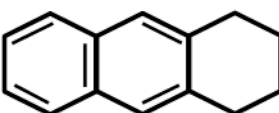
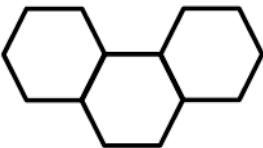
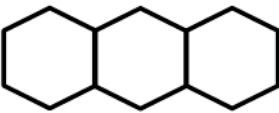
11.	1,4-диізопропіл-бензол		162	211
12.	4-циклогексил-циклогексен		164	231
13.	Дициклогексил-метан		180	252

Таблиця 4.4

Вуглеводні, що ідентифіковані в фракції 180-360(380) °С
після другого реактору

№ п/п	Найменування вуглеводня	Структурна формула	М	T _{кип} , °С
1.	1-метил-нафталін		141	245
2.	3,6-диметил-індан		146	249
3.	Пергідрофлуорен		178	253
4.	Пергідроаценафтен		164	262
5.	1,2-дифеніл-етан		182	285

Продовження табл. 4.4

6.	9,10-дигідро-антрацен		180	312
7.	9,10-дигідро-фенантрен		180	168 ¹⁵
8.	3-метил-флуорен		180	318
9.	1,2,3,4-тетрагідро-антрацен		182	323
10.	Пергідрофенантрен		192	138 ¹⁵
11.	Пергідроантрацен		192	128 ¹¹

Вуглеводневий склад продуктів із першого реактора показує, що обрані окиси металів (ZnO та Fe_2O_3) для модифікації каталізатора піролізу, дозволили вже на першій стадії переробки полімерної сировини виконати поставлену здобувачем задачу – трансформувати значну частину хаотично отриманих продуктів деструкції аліфатичного ряду в рідкі циклічні сполуки, які володіють високою температурою кипіння та теплотою згорання.

Серед ідентифікованих сполук з першого реактора є структури, які містять циклогексеновий фрагмент (див. табл. 4.3, №8 та №12). Частіше за все сполуки подібної будови утворюються за реакцією дієнового синтезу, що підтверджує наше припущення про можливість протікання численних реакцій Дільса-Альдера при даних температурах та каталізаторах.

Присутність ароматичних сполук з боковими аліфатичними радикалами в суміші продуктів піролізу (див. табл. 4.3, №1, №6 та №11)

свідчить про те, що відбулися реакції каталітичного алкілування ароматичних ядер алкенами, проходження яких в першому реакторі також прогнозувалося у РОЗДІЛІ 3.

Значну долю серед ідентифікованих сполук (продуктів першого реактору) склали ненасичені вуглеводні (див. табл. 4.3, №1, №6, №8 та №12), які, як відомо, погіршують стабільність рідких продуктів та палив, що з них отримують. Такі технічні суміші повинні бути обов'язково звільнені від вказаних вуглеводнів, для чого, власне, і передбачена в нашій схемі друга стадія переробки полімерної сировини. В другому реакторі, в присутності нікелю на цеоліті H-ZSM-5 проходять численні реакції гідрування ненасичених сполук та часткова деструкція поліциклічних ароматичних вуглеводнів [154]. Так, в роботі [155] відмічається, що нафтени, які утворюються при повному гідруванні ароматичних сполук є бажаним компонентом дизельних палив. Вони здатні значно підвищувати цетанове число.

Склад продуктів піролізу в фракції 180-360(380) °C на виході з другого реактора суттєво відрізняється від попереднього. Як видно з табл. 4.4 в ній практично повністю відсутні ненасичені вуглеводні ароматичної будови з довгими аліфатичними радикалами.

Основу цієї широкої фракції складають бі- та трициклічні голоядерні вуглеводні ароматичного та нафтенно-ароматичного ряду. Також значну долю складають моно-, бі- та триметілзаміщенні вуглеводні (див. табл. 4.4, №1, №2 та №8). Всі сполуки мають більш високу молекулярну масу (142-192 од.) та температури кипіння (245-318 °C). Зустрічаються частково та повністю гідровані вуглеводні поліциклічної структури. Все це свідчить про те, що у другому реакторі процес піролізу сировини має своє продовження, хоча основними реакціями є каталітичне гідрування ненасичених сполук, конденсація, ущільнення та деалкілування вуглеводнів, що у сукупності призводить до формування хімічного складу основного рідкого продукту піролізу – фракції з межами викіпання 180-360(380) °C.

4.3 Визначення фізико-хімічних та експлуатаційних показників якості отриманих фракцій

Показники якості будуть визначатися для фракцій, отриманих здобувачем при проведенні піролізу полімерної сировини на промисловому каталізаторі H-ZSM-5 (Проба №1); на суміші (1:1) каталізаторів Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5 (Проба №2); на суміші (1:1) каталізаторів Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5 з подальшим пропусканням продуктів реакцій крізь каталізатор Ni-H-ZSM-5 (Проба №3).

На нашу думку, показники якості морських палив, перелік яких наведено ISO 8217:2017 для отриманих фракцій, слід визначати з огляду на їх температуру початку кипіння ($t_{п.к.}$, °C), що, у свою чергу, буде сприяти отриманню більш об'єктивної інформації про рівень їх фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей.

Також, для розширення спектру проведених досліджень, разом з показниками, наведеними у ISO 8217:2017, були визначені та в подальшому проаналізовані результати визначення таких додаткових показників якості як: гігроскопічність (Г, %), об'ємний вихід фракцій (В, %) та корозійний вплив на метал (К., бали), зокрема на мідну пластинку. Означені показники не входять до переліку, наведеному в ISO 8217:2017, але, на нашу думку, представляють певний інтерес, особливо з огляду на специфічні умови застосування морських палив. Причому, показник (В, %) можна віднести до технологічного параметру, величина якого суттєво впливає на собівартість отриманого товарного продукту [156, 157]; показники (Г, %) та (К., бали) відносяться до експлуатаційних показників, що характеризують відповідні властивості палива при його застосуванні та суттєво впливають як на експлуатаційну надійність технологічного обладнання (резервуарів, трубопроводів, насосів тощо), так і систему живлення двигуна внутрішнього згоряння (ДВС) [158, 159]. Результати визначення показників якості, отриманих фракцій, представлені на рис. 4.1-4.21.

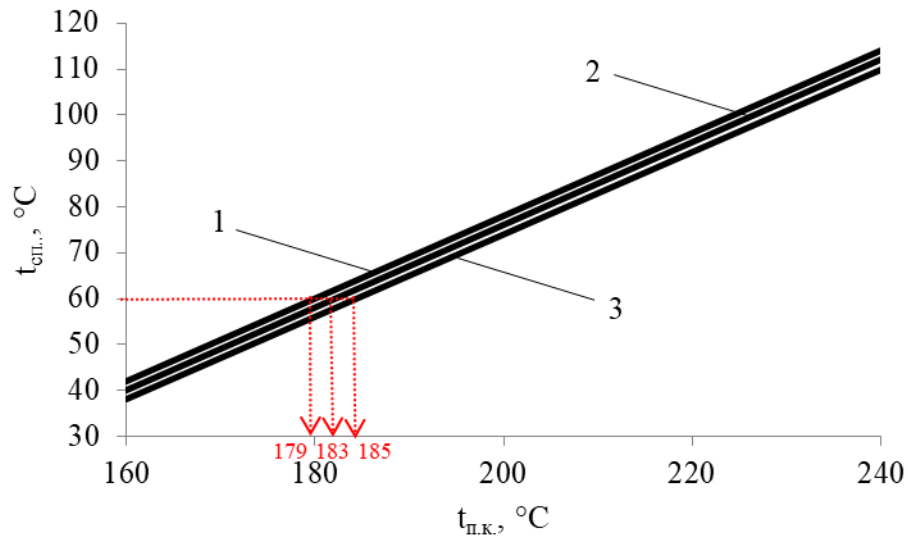


Рисунок 4.1 – Залежність $t_{\text{сп.}}$ від $t_{\text{п.к.}}$ для HDPE: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

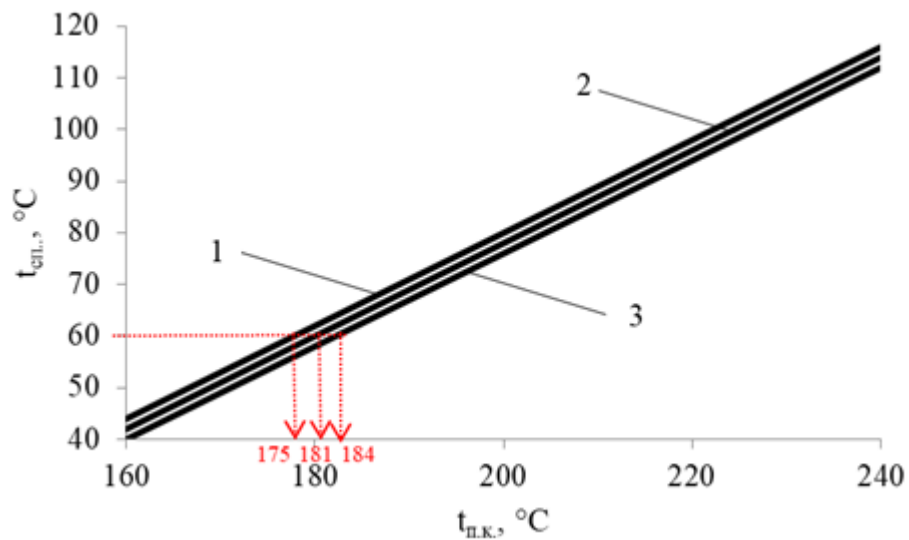


Рисунок 4.2 – Залежність $t_{\text{сп.}}$ від $t_{\text{п.к.}}$ для PP: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

Як показано на рис. 4.1, температура початку кипіння істотно впливає на величину температури спалаху фракції. Так, досягти температуру спалаху, яка дорівнює 60 °C, що у відповідності до ISO 8217:2017 є мінімально-допустимою температурою для морських палив, можливо при досягненні температури початку кипіння на рівні 184 °C (Проба №3); на рівні 181 °C

(Проба №2); та 175 °С (Проба №1). Різниця між величинами температури кипіння для фракцій каталітичного піролізу, складає від 3 °С до 9 °С. Найвищу температуру кипіння проби №3, можна пояснити вмістом та температурами кипіння продуктів, що утворилися під час реакцій синтезу, які протікають на другій стадії процесу, на каталізаторі Ni-H-ZSM-5.

Аналогічна картина спостерігається і для фракцій піролізу PP (див. рис. 4.2). Найменшою температурою кипіння (179 °С) при температурі спалаху на рівні 60 °С, характеризується проба №1, найвищою (185 °С) – проба №3. Різниця між величинами температури кипіння для фракцій каталітичного піролізу, складає від 2 °С до 6 °С. А найвища температура початку кипіння, як і випадку з HDPE сировиною, характерна для проби №3.

Також, фракції отримані при каталітичному піролізі HDPE характеризуються меншими температурами кипіння ніж фракції отримані з PP, що пояснюється як особливостями хімічної будови сировини, так і різницею у хімічному складі отриманих продуктів (див. РОЗДІЛ 3).

Зважаючи на запропоновану здобувачем технологію каталітичного піролізу полімерної сировини, з урахуванням її особливостей та умов проведення її піролізу, а також ефекту накладення фракцій [160], температура початку кипіння фракції, яка у подальшому буде використана при виробництві морського палива, повинна бути не нижчою за 180 °С.

Очевидно, що в не залежності від типу полімерної сировини, з підвищенням температури початку кипіння фракції, відбувається суттєве зниження її об'ємного виходу (див. рис. 4.3-4.4). Так, для HDPE, при початку кипіння фракції на рівні 160 °С її вихід складає: 65 % (Проба №1), 70 % (Проба №2) та 75 % (Проба №3). Але при обраній температурі початку кипіння на рівні 180 °С – вихід фракцій вже складає: 59,5 % (Проба №1), 65 % (Проба №2) та 70 % (Проба №3). А це, в свою чергу, з технологічної точки зору, можна вважати досить високим виходом цільового продукту.

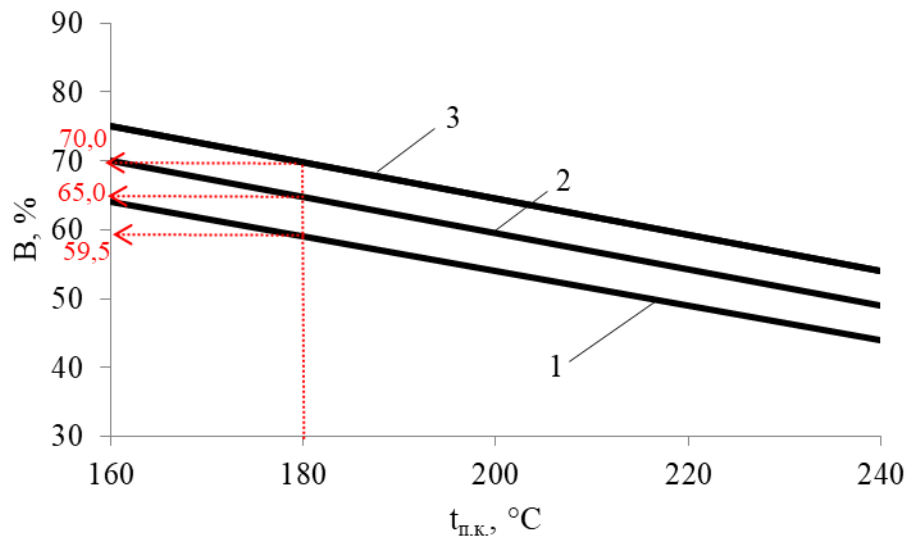


Рисунок 4.3 – Залежність В від $t_{п.к.}$ для HDPE: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

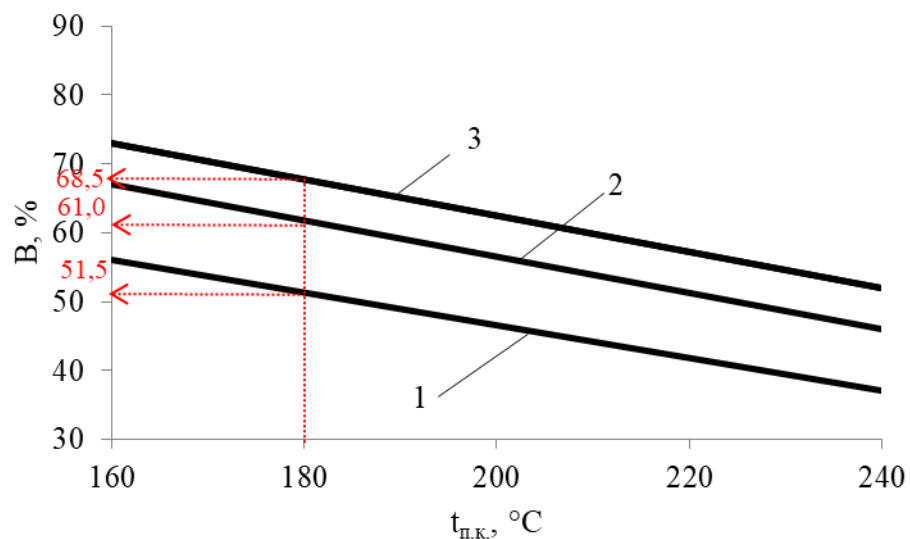


Рисунок 4.4 – Залежність В від $t_{п.к.}$ для PP: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

Аналогічна ситуація спостерігається і у випадку з PP сировиною, але на де-що нижчому рівні. А саме, при початку кипіння фракції на рівні 160 °C її вихід складає: 55 % (Проба №1), 68,5 % (Проба №2) та 72,5 % (Проба №3). Але при обраній температурі початку кипіння на рівні 180 °C – вихід фракцій вже складає: 51,5 % (Проба №1), 61,0 % (Проба №2) та 68,5 % (Проба №3). Не значну різницю (лише 0,5-1,5 %) в об'ємному виході фракції з початком

кипіння 180 °С, отриманої з HDPE та PP, можна пояснити однаковою природою (клас поліолефіни) обраної сировини та однаковими умовами проведення піролізу. Однак, об'ємний вихід цільової фракції, отриманої з PP буде завжди де-що нижчим ніж з HDPE, завдяки меншій термічній стабільності PP. Так, при температурі каталітичного піролізу – 450 °С, утворюється більша кількість летких продуктів, що мають температури кипіння нижчі за 180 °С. Загальний вихід фракції, при певній температурі початку кипіння, як вже відмічалось у РОЗДІЛІ 3, пояснюється реакціями розпаду та синтезу, які протікають на каталізаторах Zn-H-ZSM-5/ Fe-H-ZSM-5 та Ni-H-ZSM-5.

Гігроскопічність отриманих фракцій, визначалася в діапазоні температур ($t_{п.к.}$, °С) від 10 °С до 40 °С (див. рис. 4.5-4.8).

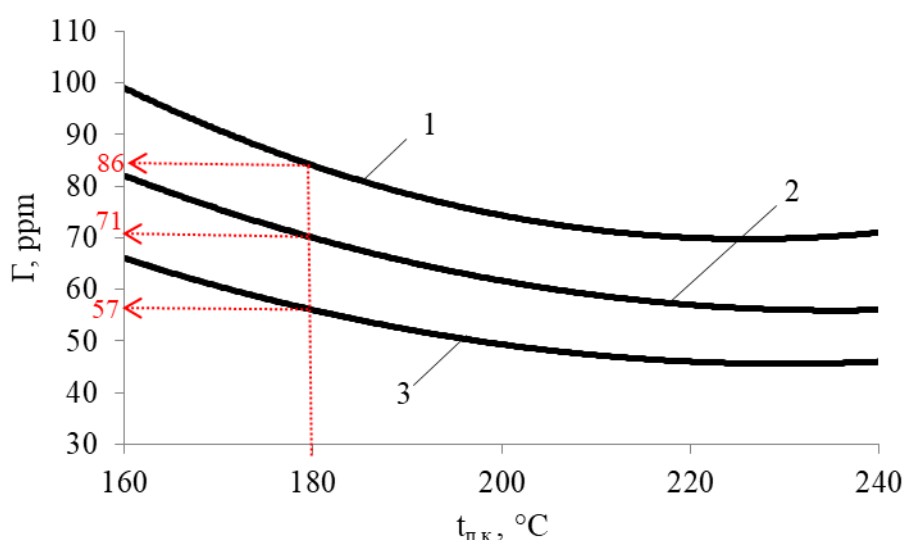


Рисунок 4.5 – Залежність Г від $t_{п.к.}$ для HDPE: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

Аналізуючи отримані залежності (див. рис. 4.5-4.6), очевидно, що найбільшою гігроскопічністю (при 180 °С, Г=86 ppm та Г=90 ppm) характеризуються фракції, що отримані з HDPE та PP, при піролізі на каталізаторі ZSM-5. Найменшою гігроскопічністю (при 20 °С, Г=57 ppm та

$\Gamma=60$ ppm) володіють фракції, отримані на каталізаторах Zn-H-ZSM-5/ Fe-H-ZSM-5 та Ni-H-ZSM-5.

Фракції, отримані на каталізаторі Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, за значеннями гігроскопічності (при 20 °С, $\Gamma=71$ ppm та $\Gamma=75$ ppm) займають проміжне значення.

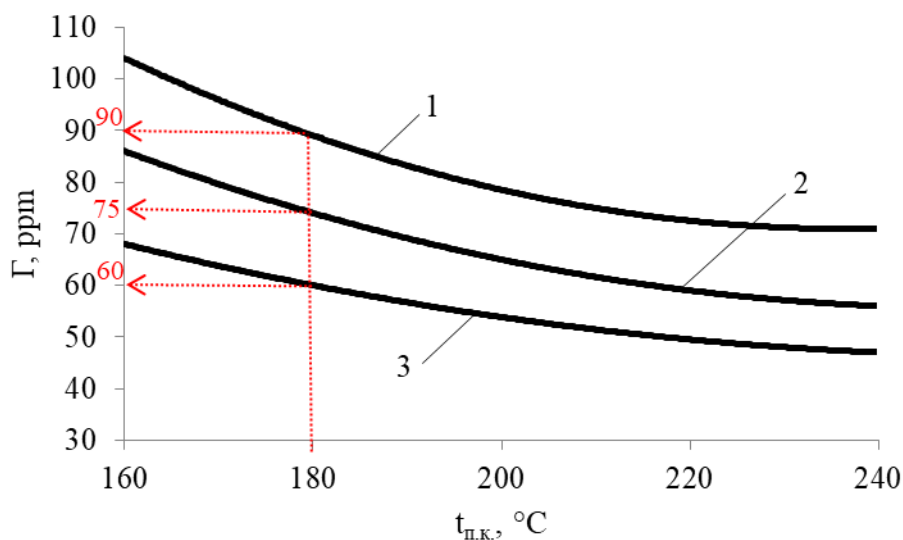


Рисунок 4.6. – Залежність Γ від $t_{п.к.}$ для РР: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

Це пояснюється з огляду на груповий хімічний склад отриманих фракцій. Відомо, що найбільшою гігроскопічністю проміж груп вуглеводнів, що входять до складу фракцій, володіють ароматичні (А) та олефінові (О) вуглеводні [161, 162]. Найменший вміст цих груп вуглеводнів (для HDPE: А=12 %, О < 1 %; для РР: А=13 %, О < 1 %), спостерігається в фракціях отриманих на каталізаторах Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5 та Ni-H-ZSM-5. Цим також, пояснюється близькі значення гігроскопічності для фракцій, отриманих з HDPE і РР та досить велику різницю між значеннями для фракцій, отриманих на промисловому каталізаторі H-ZSM-5 та фракцій, отриманих за запропонованою здобувачем двохстадійною технологією (див. РОЗДІЛ 3).

З підвищенням температури від 10 °С до 40 °С, гігроскопічність отриманих фракцій підвищується (див. рис. 4.7-4.8). Так, для HDPE це підвищення складає: з 52 ррм до 120 ррм (Проба №3), з 62 ррм до 137 ррм (Проба №2), з 71 ррм до 150 ррм (Проба №1); для PP – з 55 ррм до 124 ррм (Проба №3), з 64 ррм до 141 ррм (Проба №2), з 74 ррм до 155 ррм (Проба №1).

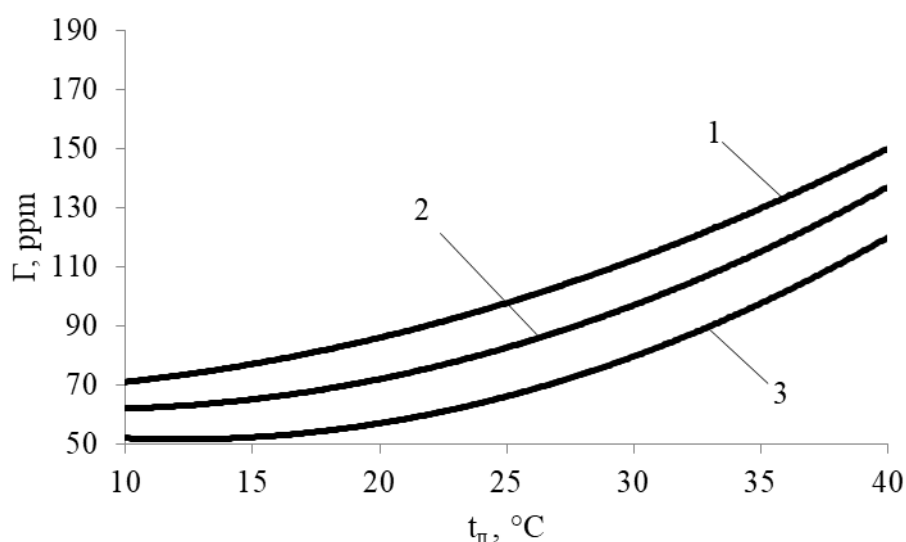


Рисунок 4.7 – Залежність Γ від t_p для HDPE: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

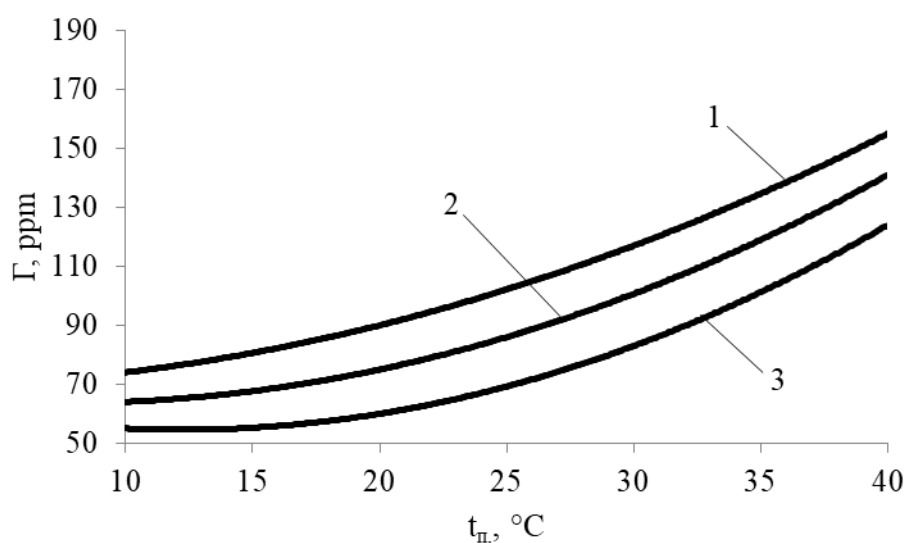


Рисунок 4.8 – Залежність Γ від t_p для PP: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

Відомо, що наявність барвників та різних домішок в полімерній сировині, при її термічній деструкції, сприяє утворенню корозійно-агресивних агентів, які здатні потрапляти у кінцеві продукти піролізу. Причому, наявність води, яка міститься в цих продуктах, здатна посилювати їх корозійний вплив (К, бали) на різні метали [163, 164]. Зважаючи на це, певний практичний інтерес викликає дослідження, пов'язані з встановленням впливу $t_{пк.}$, $t_{п.}$ та Γ на К (див. рис. 4.9-4.11), яка визначається за методом, що описаний у ASTM D130.

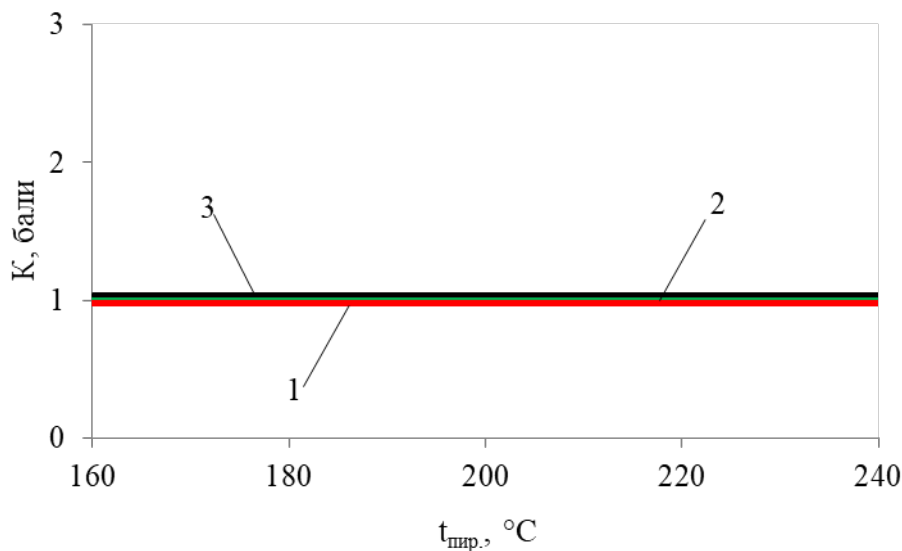


Рисунок 4.9 – Залежність К від $t_{пк.}$ для HDPE та PP: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

Встановлено, що незалежно від каталізатору, який приймав участь при піролізі полімерної сировини, та $t_{п.к.}$ всі отримані фракції, показали рівень корозії на рівні – 1 а (див. рис. 4.9). Тобто, мідна пластинка мала світло-оранжевий колір, майже такий самий, як вихідна пластинка. Це пояснюється відсутністю у сировині агресивних до металів корозійних агентів.

Аналогічна картина спостерігається і у випадку з визначенням К в залежності від Γ та $t_{п.}$, яка також сприяє інтенсифікації протікання корозійних процесів [165].

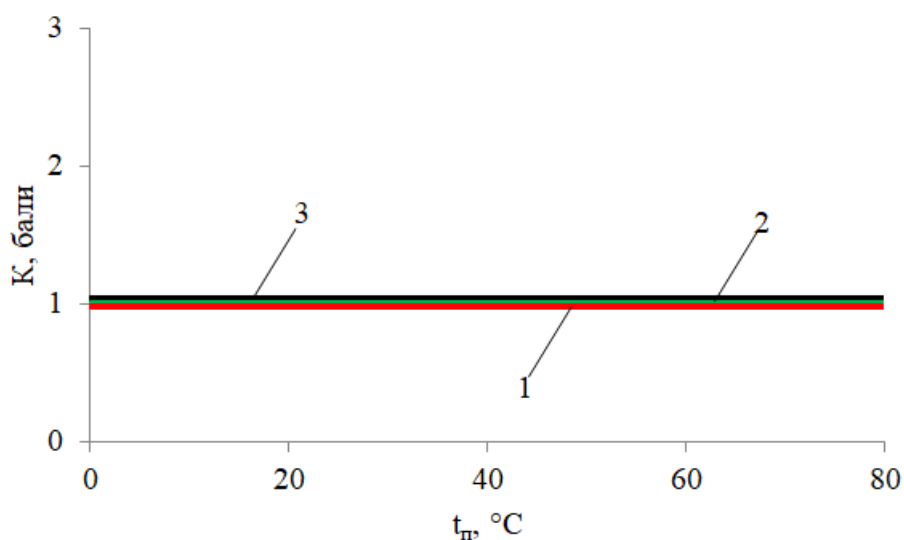


Рисунок 4.10 – Залежність К від $t_{п.}$ для HDPE та PP: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

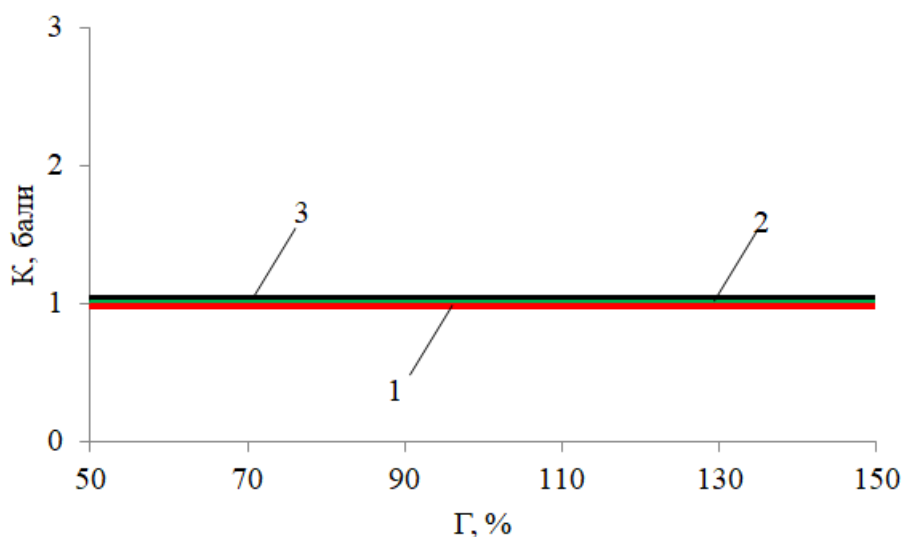


Рисунок 4.11 – Залежність К від Γ для HDPE та PP: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

Густина (ρ^{15} , кг/м^3) фракцій каталітичного піролізу полімерної сировини (див. рис. 4.12-4.13) з підвищенням їх $t_{п.к.}$ на $80\text{ }^\circ\text{C}$, збільшується на $42\text{-}49\text{ } \text{кг/м}^3$. Найнижчою густиною, в наслідок вмісту вуглеводнів меншої молекулярної маси, що входять до їх складу, володіють фракції, що отримані на цеоліті H-ZSM-5.

Різниця в густині між фракціями, отриманими на катализаторі Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5 та катализаторах Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5 пояснюється їх хімічним складом (див. табл. 4.3-4.4).

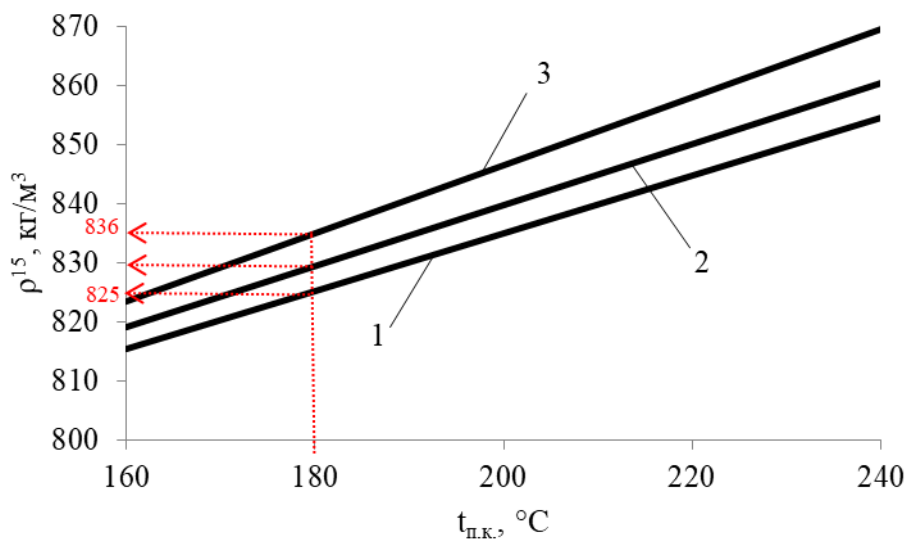


Рисунок 4.12 – Залежність ρ^{15} від $t_{п.к.}$ для HDPE: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

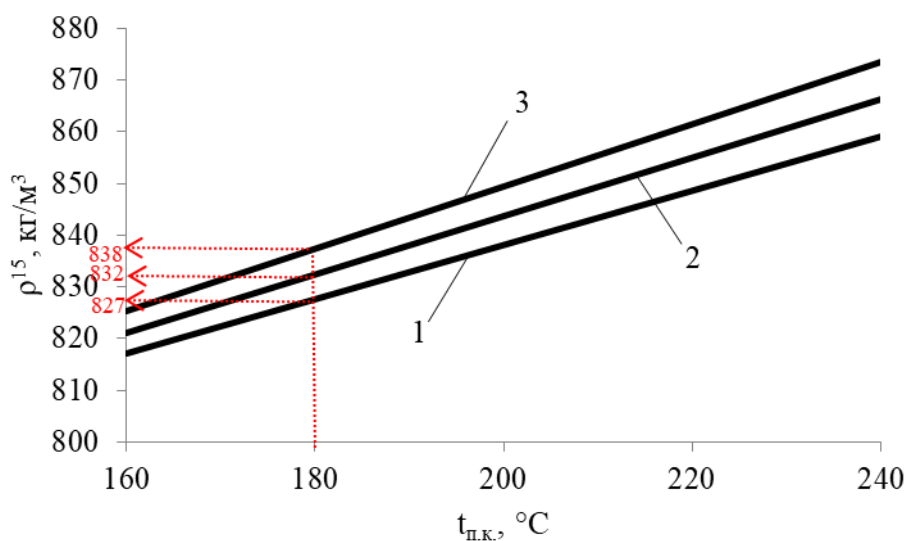


Рисунок 4.13 – Залежність ρ^{15} від $t_{п.к.}$ для PP: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

Так, ці фракції мають досить різний індивідуальний хімічний склад, що сформувався під час реакцій термічного розпаду та каталітичного синтезу. Для підтвердження цього, слід проаналізувати різницю в молекулярній масі продуктів: на каталізаторі Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5 вона знаходиться в межах 118-180 од., а на каталізаторах Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5 – 142-192 од.

Кінематична в'язкість (v^{40} , мм²/с) фракцій каталітичного піролізу полімерної сировини (див. рис. 4.14-4.15) з підвищенням їх $t_{п.к.}$ на 80 °С, збільшується на 1,6-1,9 мм²/с. Причому, максимальними значеннями кінематичною в'язкості володіють фракції, отримані на каталізаторах Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5.

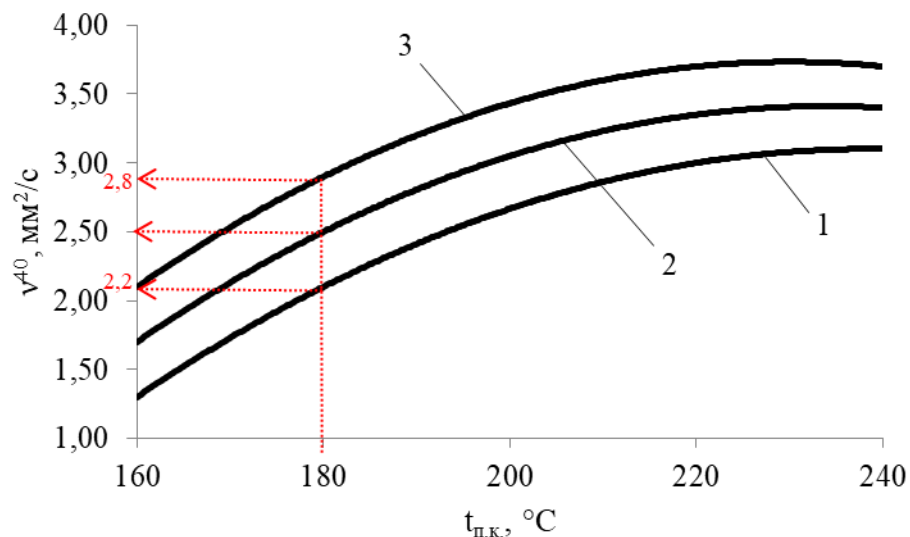


Рисунок 4.14 – Залежність v^{40} від $t_{п.к.}$ для HDPE: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

Фракції, отримані з PP, характеризуються де-що вищими значеннями кінематичної в'язкості (на 0,2-0,3 мм²/с) ніж фракції, отримані з HDPE. Як і випадку з густиною, фракції, отримані на каталізаторі Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5 мають меншу кінематичну в'язкість ніж фракції отримані на каталізаторах Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5.

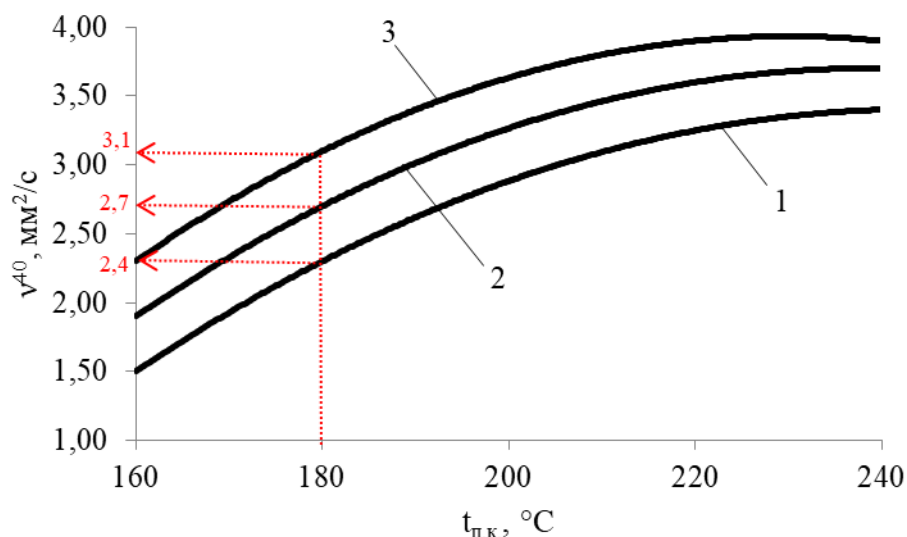


Рисунок 4.15 – Залежність v^{40} від $t_{п.к.}$ для РР: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

Отримані результати, пояснюється з огляду на тісний взаємний зв'язок між кінематичною в'язкістю та молекулярною масою вуглеводнів, що входять до складу фракцій. Відомо, що чим вища молекулярна маса фракції, що складається з молекулярних мас компонентів, тим вища її кінематична в'язкість [166].

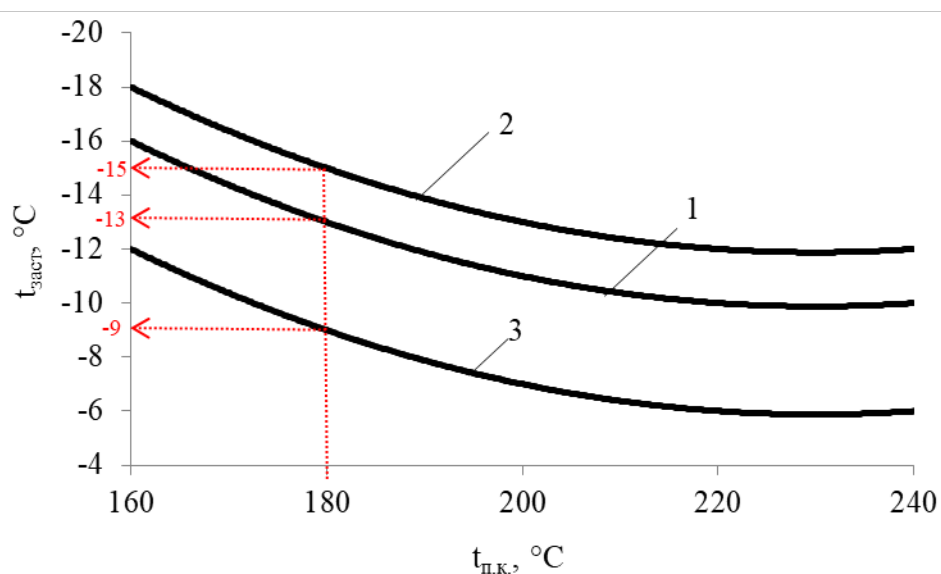


Рисунок 4.16 – Залежність $t_{заст}$ від $t_{п.к.}$ для HDPE: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

Температура застигання ($t_{\text{заст.}}$, °C) та температура помутніння ($t_{\text{пом.}}$, °C) фракцій каталітичного піролізу полімерної сировини (див. рис. 4.16-4.19) з підвищенням їх $t_{\text{п.к.}}$ на 80 °C, знижується на 4-8 °C та на 5-6 °C, відповідно.

Причому, фракції, отримані на промисловому каталізаторі H-ZSM-5 та каталізаторі Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, мають досить близькі (різниця складає лише 1-2 °C) значення $t_{\text{заст.}}$. Фракції, отримані з PP, характеризуються де-що нижчими значеннями $t_{\text{заст.}}$ (на 3-4 °C) ніж фракції, отримані з HDPE.

Фракції, отримані на каталізаторі Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, мають вищі значення $t_{\text{заст.}}$ ніж фракції отримані на каталізаторах Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5.

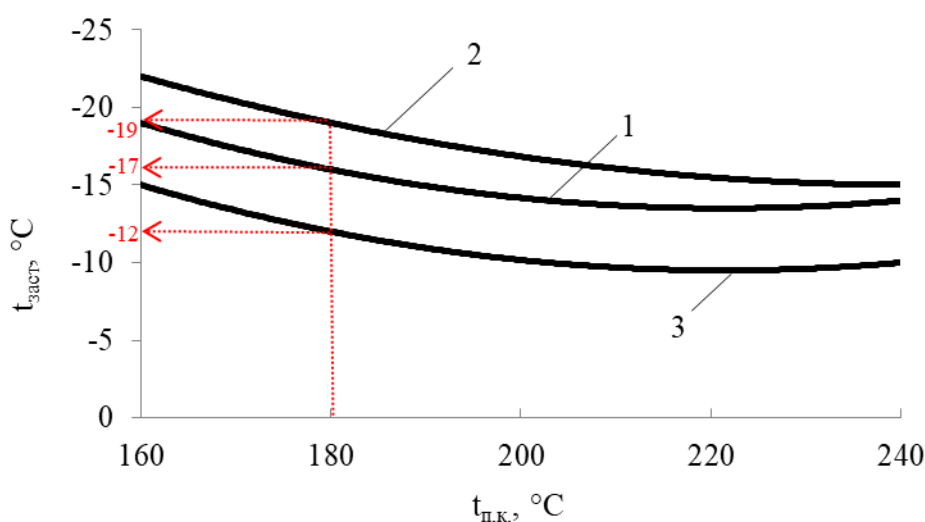


Рисунок 4.17 – Залежність $t_{\text{заст.}}$ від $t_{\text{п.к.}}$ для PP: 1 – Проба №1; 2 – Проба №2; 3 – Проба №3

Це можна пояснити з огляду на взаємний зв'язок між температурою застигання фракції та температурами плавлення індивідуальних вуглеводнів, що входять до її складу [167]. А саме: продукти піролізу на каталізаторі Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, характеризуються досить низькими температурами плавлення (в середньому, $-65 \div -2$ °C), і навпаки, продукти піролізу на каталізаторах Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5, характеризуються більш високими значеннями температури плавлення – 22-117 °C.

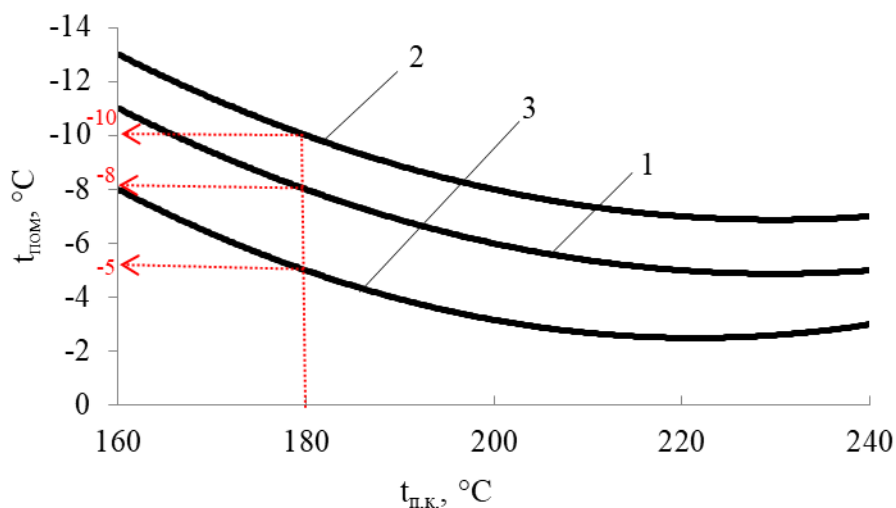


Рисунок 4.18 – Залежність $t_{\text{пом}}$ від $t_{\text{п.к.}}$ для HDPE: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

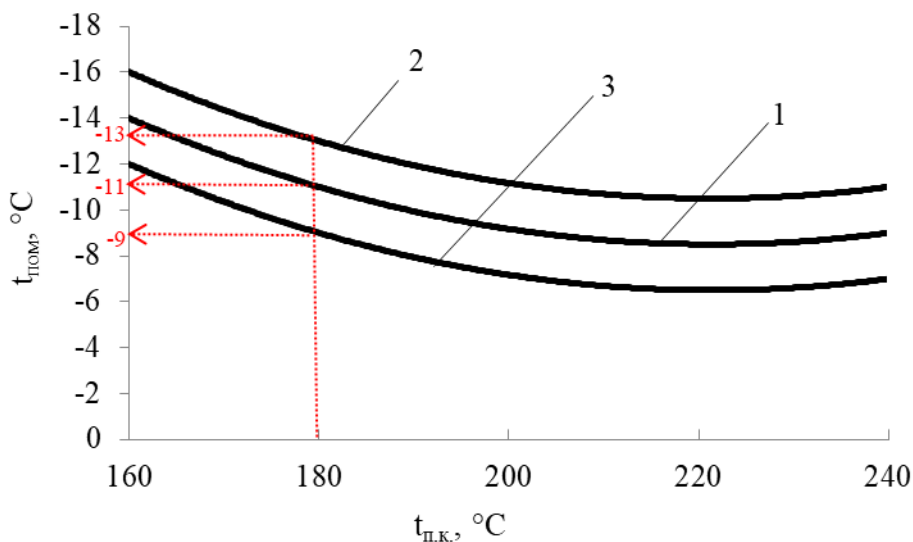


Рисунок 4.19 – Залежність $t_{\text{пом}}$ від $t_{\text{п.к.}}$ для PP: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

Для отриманих фракцій, величина показника $t_{\text{пом}}$, не залежно від виду полімерної сировини на 4-5 °C вища за $t_{\text{заст.}}$. Причому, фракції отримані з PP, як і у випадку з $t_{\text{заст.}}$, характеризуються нижчими (на 3-4 °C) значеннями $t_{\text{пом}}$.

Цетановий індекс (ЦІ, од.) фракцій каталітичного піролізу полімерної сировини (див. рис. 4.20-4.21) з підвищенням їх $t_{\text{п.к.}}$ на 80 °C, підвищується на 15-19 од. Величина ЦІ фракцій напряму пов'язана з вмістом ароматичних вуглеводнів в фракції, які негативно впливають на такий важливий

експлуатаційний показник палива як його самозаймистість у дизельних двигунах.

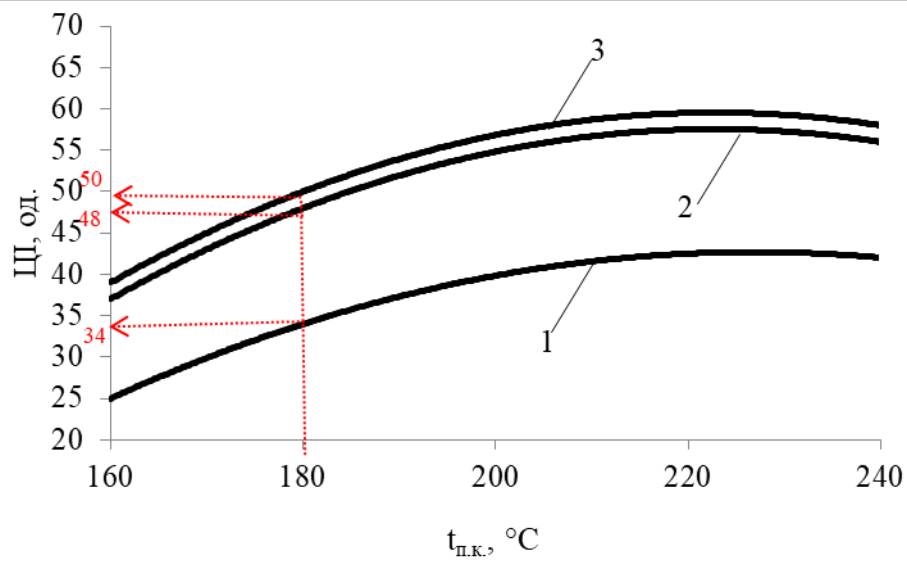


Рисунок 4.20 – Залежність ЦІ від $t_{п.к.}$ для HDPE: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

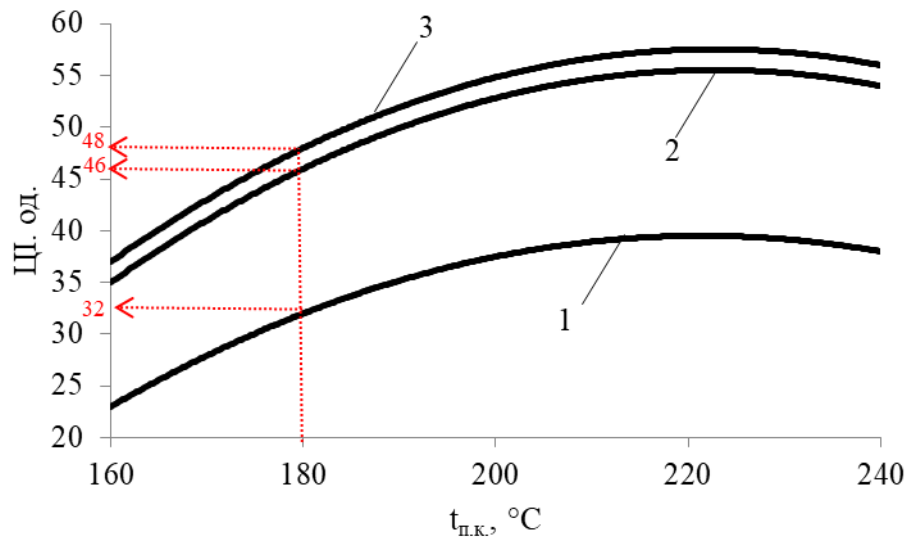


Рисунок 4.21 – Залежність ЦІ від $t_{п.к.}$ для PP: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

Відомо, що чим вище вміст ароматичних вуглеводнів в фракції або паливі, тим нижче величина цетанового числа або цетанового індексу [168].

Згідно з ISO 8217:2017 ЦІ морських дистилатних палив, марок DMA, DFA, DMZ, DFZ повинен бути не нижче за 40 од. Як видно з представлених

залежностей, фракції, які отримані на катализаторі Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5 та Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5 та мають $t_{п.к.}$, на рівні 180 °C повністю відповідають цьому критерію. І, навпаки, фракція, що отримана на промисловому катализаторі H-ZSM-5, в наслідок високо вмісту ароматичних вуглеводнів (до 30 %) та низького нафтових вуглеводнів (до 13 %), не відповідає цьому критерію.

Аналізуючи результати визначення окислювальної стабільності (ОС, г/м³) фракцій, отриманих піролізом полімерної сировини зазначимо, що лише фракції, отримані в дві стадії на катализаторах Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5, відповідають вимогам ISO 8217:2017 (ОС ≤ 25 г/м³). Так, величина ОС проби № 3 (див. рис 4.22) та проби №3 (див. рис. 4.23) складає 7 г/м³ та 10 г/м³, відповідно. Вміст олефінових вуглеводнів в цих пробах, знаходиться на рівні < 1 %, що сприяє їх високій хімічній стабільності. Інші проби містять значну кількість олефінових вуглеводнів (понад 35 %) та без попередньої стабілізації не можуть бути використані в якості морського палива.

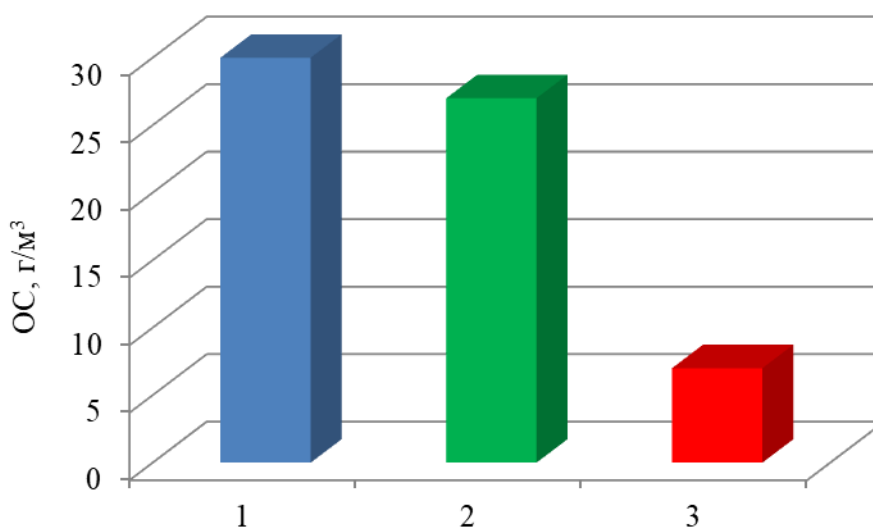


Рисунок 4.22 – Результати визначення ОС для HDPE: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

Окрім проаналізованих вище фізико-хімічних та експлуатаційних показників якості морських палив, також визначався вміст води і S, вміст Al+Si, зольність, кислотне число та коксівність 10 % залишку.

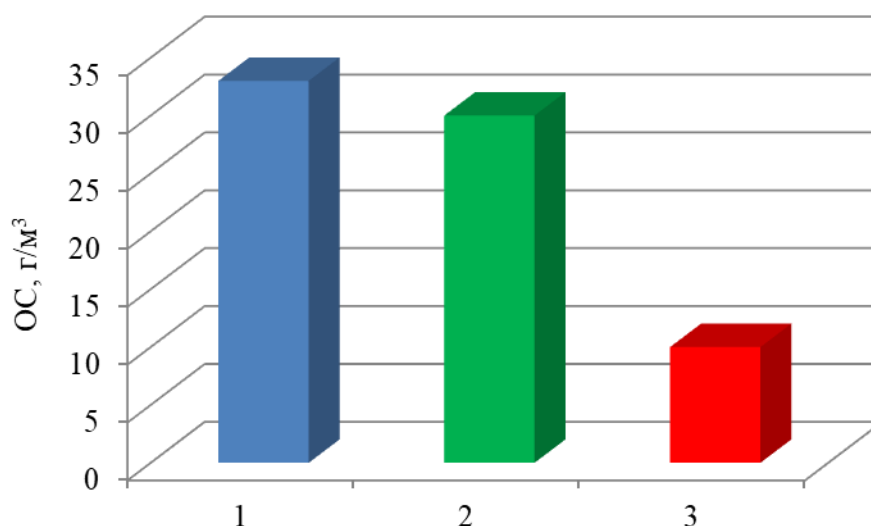


Рисунок 4.23 – Результати визначення ОС для РР: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

Окрім проаналізованих вище фізико-хімічних та експлуатаційних показників якості морських палив, здобувачем також визначався вміст води і S, вміст Al+Si, зольність, кислотне число та коксівність 10 % залишку.

Вміст води, S, Al+Si в отриманих фракціях знаходиться на рівні нижчому, ніж поріг визначення. Але слід розуміти, що при реалізації даної технології на сумішах полімерів, які поступають з сміттєзвалищ та мають в своєму складі різні барвники та домішки, вміст сірки в рідких продуктах піролізу доходить до 300 ppm, а вміст Al+Si – до 60 ppm.

Кислотне число отриманих фракцій коливалося в межах 0,1-0,15 мг KOH/г, коксівність 10 % залишку – 0,12-0,14 %, зольність – 0,005-0,006 % [169]. Отже, за цими показниками, отримані фракції повністю відповідають ISO 8217:2017 та можуть бути віднесені до морських дистильованих палив, марок DMA, DFA, DMZ, DFZ.

Проаналізувати інформативність фізико-хімічних показників якості, що змінюються в залежності від температури початку кипіння ($t_{пк}$, °C), для отриманих фракцій, можна за допомогою коефіцієнту інформативності ($K_{інф}$), який розраховується за формулою наступного вигляду [170]:

$$K_{\text{інф}} = 1 - \frac{X_{\text{min}}}{X_{\text{max}}} \quad (4.1)$$

де X_{min} , X_{max} – мінімальне і максимальне значення показників якості, визначених у відповідності до ISO 8217:2017.

Результати відповідних розрахунків наведені на рис. 4.24-4.25.

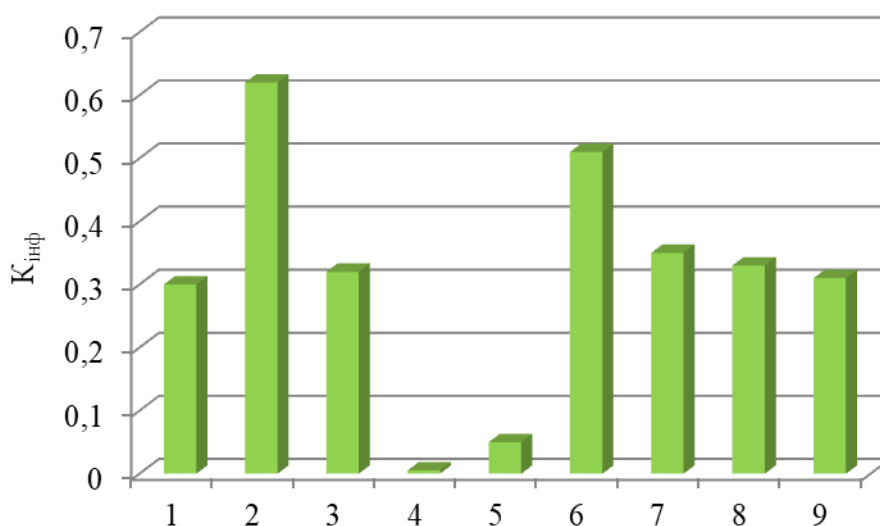


Рисунок 4.24 – Результати розрахунку середньої величини $K_{\text{інф}}$ фракції з HDPE: 1 – В, % об.; 2 – $t_{\text{сп}}$, °C; 3 – Г, %; 4 – К, бали; 5 – ρ^{15} , кг/м³; 6 – v^{40} , мм²/с; 7 – $t_{\text{заст}}$, °C; 8 – $t_{\text{пом}}$, °C; 9 – ЦІ

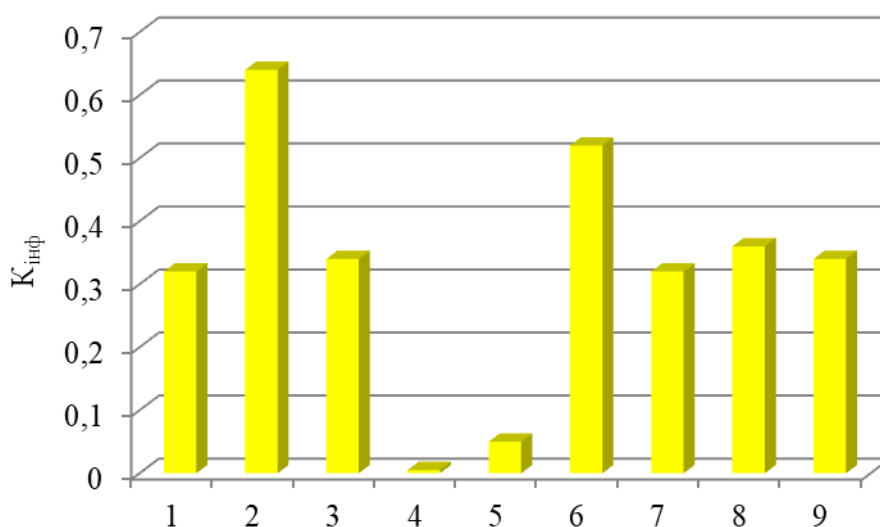


Рисунок 4.25 – Результати розрахунку середньої величини $K_{\text{інф}}$ фракції з PP: 1 – В, % об.; 2 – $t_{\text{сп}}$, °C; 3 – Г, %; 4 – К, бали; 5 – ρ^{15} , кг/м³; 6 – v^{40} , мм²/с; 7 – $t_{\text{заст}}$, °C; 8 – $t_{\text{пом}}$, °C; 9 – ЦІ

Аналізуючи отримані результати відмітимо, що для отриманих фракцій каталітичного піролізу, досить високою (понад 0,5) інформативністю володіють наступні показники якості: $t_{сп}$ та v^{40} . Середньою (від 0,3 до 0,5) – В, Г, $t_{заст}$, $t_{пом}$ та Ці. При цьому, такі показники якості як ρ^{15} та К, характеризуються досить низькою інформативністю (до 0,3). Це пов'язано з тим, що ρ^{15} , на весь спектр нафтопродуктів (від розчинників до гудрону) характеризується і $K_{інф}$, що не перевищує 0,4-0,45. При визначенні ρ^{15} для вузьких фракцій, межах одного нафтопродукту, наприклад морського палива, величина $K_{інф}$ буде знаходитися в області досить низьких значень, що і підтверджується проведеними здобувачем дослідженнями. Стосовно показника К, то в наслідок відсутності в отриманих фракціях, корозійно-активних сполук, його $K_{інф}$ буде близьким до 0.

Таким чином, температура початку кипіння фракцій, у відповідності до якої здобувачем були визначені основні фізико-хімічні та експлуатаційні показники, виступає параметром, що дозволяє керувати якістю кінцевого продукту. Але, разом з тим, значно підвищувати цей показник не варто з огляду на зниження показника В та підвищення $t_{заст}$ і $t_{пом}$.

4.4 Визначення співвідношення Н:С для отриманих фракцій

З метою складання матеріального балансу процесу виробництва морського палива, а також прогнозування екологічних та експлуатаційних властивостей одержаного палива, необхідно знати його елементний склад.

Відомо, що основну частину будь-якого моторного палива складають вуглець (С) та водень (Н), а їх співвідношення (Н:С) впливає на утворення шкідливих забруднюючих викидів у вигляді CO_2 .

Також зазначимо, що термін «декарбонізація» промисловості, власне і полягає в системі заходів, що реалізуються під час виробництва або спалювання палива та спрямовані на збільшення величини співвідношення Н:С.

Ключовим моментом в реалізації декарбонізації морських палив, отриманих з вторинної полімерної сировини, є застосування в каталізаторах піролізу певних металів та їх співвідношення. Отже, чим вище співвідношення Н:С, тим більш екологічним вважається паливо.

На рис. 4.26-4.27, представлені результати визначення співвідношення Н:С для фракцій 180-360(380) °С, отриманих з HDPE та PP, відповідно.

Як видно з рис 4.26-4.27, для HDPE і PP, фракції, які отримані на промисловому каталізаторі Н-ZSM-5, характеризуються мінімальною величиною Н:С – 1,35 та 1,42, відповідно. І, навпаки, фракції, які отримані на каталізаторі Zn-Н-ZSM-5/Fe-Н-ZSM-5 володіють максимальною величиною співвідношення Н:С: (для HDPE – 1,77: для PP – 1,79). Фракції, отримані в дві стадії, на каталізаторах Zn-Н-ZSM-5/Fe-Н-ZSM-5 та Ni-Н-ZSM-5, за величиною співвідношення Н:С, займають проміжне значення між наведеними вище фракціями [171]. Це зумовлено, насамперед, хімічними реакціями вуглеводнів, що протікають на активних центрах, обраних каталізаторів.

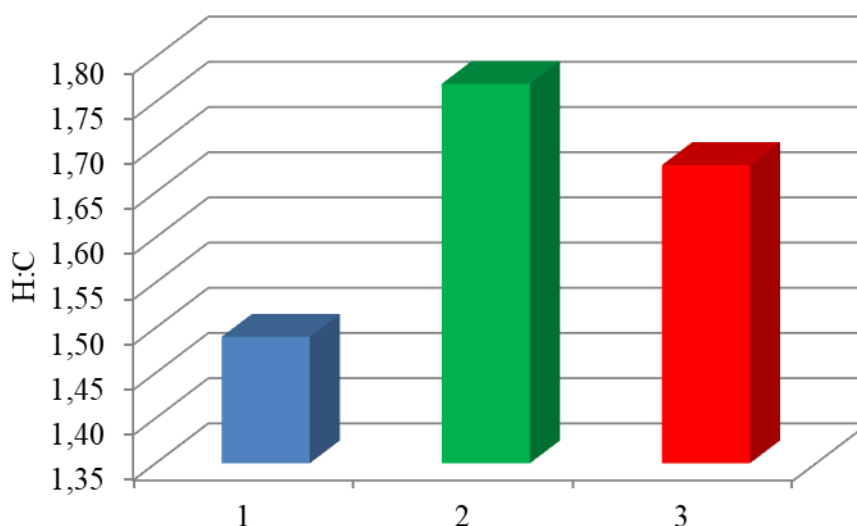


Рисунок 4.26 – Результати визначення Н:С для HDPE: 1 – Проба №1; 2 – Проба №2; 3 – Проба №3

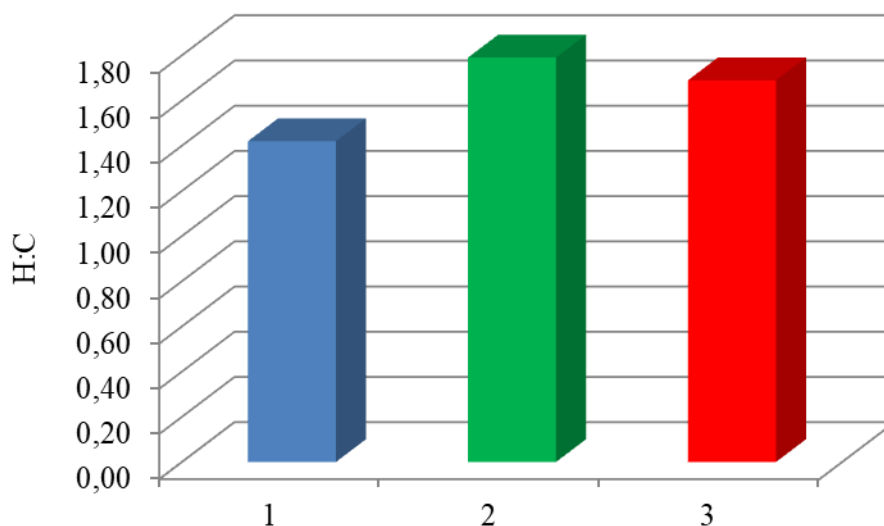


Рисунок 4.27 – Результати визначення H:C для PP: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

Від співвідношення H:C, залежить і такий досить важливий експлуатаційний показник морського палива як його теплота згоряння (Q , МДж/кг). Від цього показника залежить власне витрата палива [172]. Причому, кисень, азот, сірка, волога і негорючі мінеральні речовини, що входять до складу палива, є енергетичним баластом. На рис. 4.28-4.29, представлені результати визначення робочої теплоти згоряння фракцій 180-360(380) °С, отриманих з HDPE та PP, відповідно.

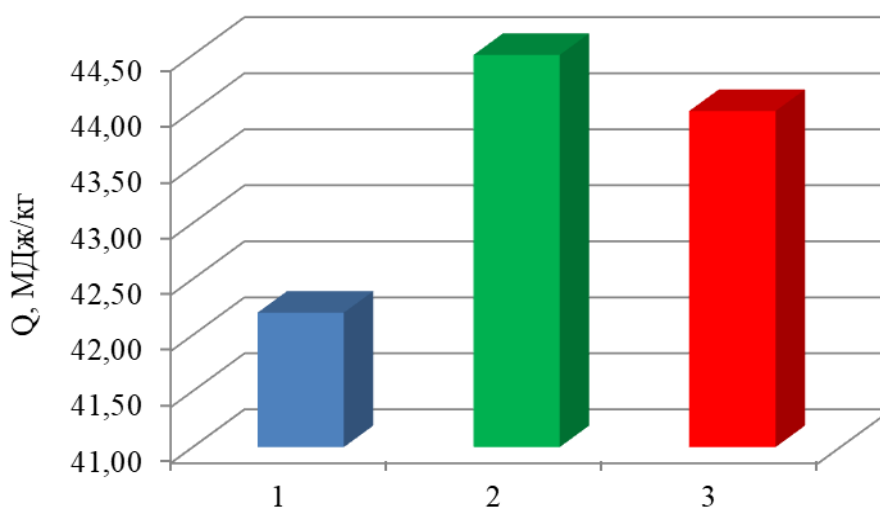


Рисунок 4.28 – Результати визначення Q для HDPE: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

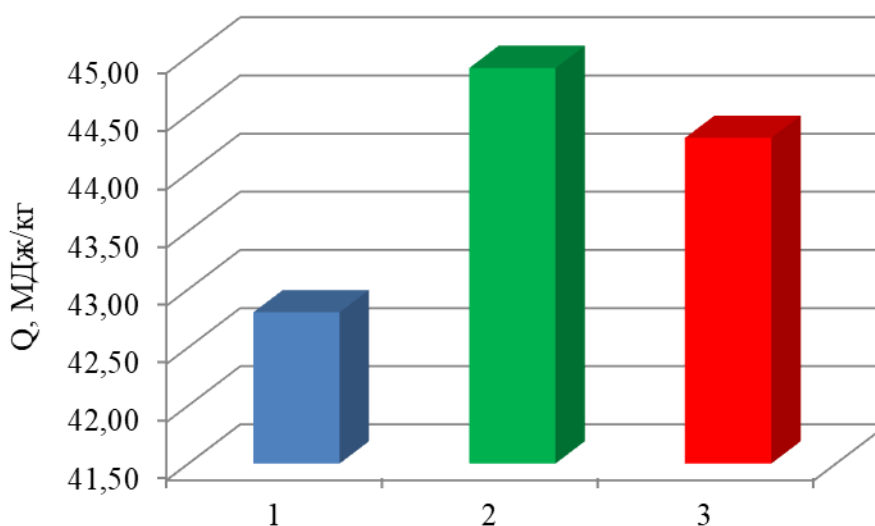


Рисунок 4.29 – Результати визначення Q для РР: 1 – Проба №1;
2 – Проба №2; 3 – Проба №3

Виділення теплоти при згорянні отриманих фракцій, за відсутності сірки, води та золи, буде визначатися, головним чином, співвідношенням Н:С, збільшення частки Н зумовлює підвищення теплоти згоряння фракції, зважаючи на те, що теплота згоряння Н (≈ 120 МДж/кг) приблизно в 3,6 рази вище за теплоту згоряння С (≈ 33 МДж/кг).

Таким чином, представлені вище результати експериментальних досліджень, повністю підтверджують висунуту у РОЗДІЛІ 3 гіпотезу про механізм хімічних реакцій, які протікають при каталітичному піролізі вторинної поліолефінової сировини.

4.5 Статистична обробка експериментальних даних

Задля математичної інтерпретації даних, отриманих при проведенні експериментальних досліджень (визначення певних закономірностей впливу змінних на величину функції), було проведено статистичну обробку. Ця обробка включала в себе проведення кореляційного та регресійного аналізу. Відповідні результати обробки експериментальних даних, методами математичної статистики, наведено в ДОДАТКУ В.

4.6 Висновки до 4 розділу

1. Проведення в лабораторних умовах двохстадійного (на першій ступені використовувалася суміш (1:1) каталізаторів Zn-H-ZSM-5/Fe -H-ZSM-5, на другій – каталізатор Ni-H-ZSM-5) каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини (HDPE та PP), дозволило отримати 68,5-70,0 % фракції 180-360(380) °С, яка є цільовим продуктом та використовується для виробництва морського палива. Побічні продукти піролізу були представлені: 9-10,5 % вуглеводневими газами, 10-12 % фракцією п.к-180 °С, та 8-10 % твердим залишком. Вихід отриманих продуктів каталітичного піролізу за однакових умов проведення процесу для HDPE та PP не суттєво (в середньому на 1,5 %) відрізняється один від одного, що пояснюється відношенням сировини до одного класу сполук – поліолефінів.

2. Аналіз групового і індивідуального хімічного складу отриманої фракції 180-360(380) °С показав, що незалежно від полімерної сировини, після першого реактора (каталізатор Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5) основну частку (37-39 %) вуглеводнів складають олефіни, що свідчить про інтенсивне протікання реакцій розпаду (молекулярна маса ідентифікованих вуглеводнів складає 118-180 од.) вуглецевого ланцюга полімерної сировини. Наявність в продуктах піролізу 9-13 % нафтенів та 18-19 % ароматичних вуглеводнів є слідством протікання реакцій Дільса-Альдера (наприклад, утворення 4-бутил-циклогексану та 4-циклогексил-циклогексан), диспропорціювання водню та алкілування ароматичних ядер алкенами (наприклад, утворення н-метилстиролу, 1-аліл-4-метил-бензолу та 1,4-диізопропіл-бензолу). Після другого реактору (каталізатор Ni-H-ZSM-5) основу цієї фракції складають бі- та трициклічні голядерні сполуки ароматичного та нафтенно-ароматичного ряду. Всі сполуки мають більш високу молекулярну масу (142-192) в наслідок реакції конденсації, ущільнення. В продуктах піролізу практично відсутні (<1 %) олефінові вуглеводні та вуглеводні ароматичної будови з довгими аліфатичними радикалами, в наслідок протікання реакцій гідрування

та деалкілування. Також, у другому реакторі, відбувається гідрування ароматичних вуглеводнів (ідентифіковано 9,10-дигідроантрацен, 1,2,3,4-тетра-гідроантрацен, пергідрофлуорен, пергідрофенантрен та пергідроантрацен), що впливає на зниження їх загального вмісту (на 4 %).

3. Спираючись на результати аналізу групового і індивідуального хімічного складу фракції 180-360(380) °С, висунута здобувачем гіпотеза щодо можливості отримання морського палива двохстадійним каталітичним піролізом полімерної сировини при обраних умовах та каталізаторах процесу, повністю підтвердилася. Причому, на першій стадії процесу відбувається процеси глибокого розпаду макромолекул полімеру, продукти якого, є вихідним матеріалом для синтезу вуглеводнів; на другій стадії реакції гідрування олефінів та ароматичних сполук, а також реакції конденсації, ущільнення та деалкілування аліфатичних радикалів. Такий підхід дозволяє отримати фракцію 180-360(380) °С, яка завдяки своєму хімічному складу, використовується для виробництва морського палива високого рівня якості.

4. Проведені експериментальні дослідження щодо визначення фізико-хімічних та експлуатаційних показників якості фракцій 180-360(380) °С, згідно з ISO 8217:2017, дозволили їх віднести до марок дистильатних морських палив DMA, DFA, DMZ, DFZ. Встановлено, що температура початку кипіння фракцій, виступає параметром, що дозволяє керувати якістю кінцевого продукту, а такі показники якості морських палив як $t_{сп}$ та v^{40} , характеризуються досить високою (понад 0,5) інформативністю; В, Г, $t_{заст}$, $t_{пом}$ та ЦІ – середньою (від 0,3 до 0,5) інформативністю; ρ^{15} та К – досить низькою інформативністю (до 0,3).

5. Отримані при каталітичному піролізі полімерної сировини фракції 180-360(380) °С, характеризуються досить високим співвідношенням Н:С (для HDPE – 1,68; для PP – 1,69) та робочою теплотою згоряння (для HDPE – 44,0 МДж/кг; для PP – 44,3 МДж/кг). Високе співвідношення Н:С фракцій 180-360(380) °С буде сприяти суттєвому зниженню при їх спалюванні викидів

CO₂, а також досить високій теплоті згоряння (понад 44 МДж/кг). Таким, чином, означені фракції, особливо за умов відсутності в їх складі сірки, хлору, металів можуть використовуватися або як компонент для виробництва морського палива, або як товарне паливо, що відповідає сучасним екологічним тенденціям (наприклад, декарбонізації промисловості), прийнятим в країнах Європейського Союзу.

РОЗДІЛ 5

ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА МОРСЬКОГО ПАЛИВА НА ОСНОВІ ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ

Проектування технології виробництва морського палива з вторинної полімерної сировини є заключним етапом прийнятої здобувачем програми наукових досліджень (див. РОЗДІЛ 2).

Цей етап складається з наступних елементів:

1. Технологічна схема виробництва.
2. Характеристика технологічного обладнання.
3. Загальний план розташування обладнання.
4. Номенклатура отриманих продуктів та рекомендації, щодо їх подальшого використання.
5. Перелік шкідливих та небезпечних виробничих факторів.
6. Розрахунок показників техніко-економічної оцінки ефективності виробництва.

5.1 Технологічна схема виробництва морського палива з вторинної полімерної сировини

Запропонована здобувачем, на підставі проведених теоретичних та експериментальних досліджень, технологічна схема виробництва морського палива з вторинної полімерної (HDPE та PP) сировини складається з трьох основних, взаємопов'язаних ділянок:

- 1) Попередньої підготовки полімерної сировини.
- 2) Технологічної переробки полімерної сировини.
- 3) Зберігання та компаундування товарного продукту.

За схемою (див. рис. 5.1) на ділянці попередньої підготовки, відсортована за видами полімерна сировина надходить до роторної дробарки (ДР-1) де подрібнюється до часточок, розміром до 10 мм. Попередне

подрібнення полімерної сировини дозволяє, з одного боку, зменшити габаритні розміри технологічного обладнання, з іншого – інтенсифікувати процес її термічної деструкції на наступній ділянці технологічної схеми виробництва морського палива. Після дробарки (ДР-1), подрібнена сировина, за допомогою стрічкового конвеєру (СК-1), надходить до ванни флотації (ВФ-1). В (ВФ-1) відбувається її промивка (очищення від різного бруду) гарячою водою (40-60 °С), за необхідності з додаванням миючих засобів.

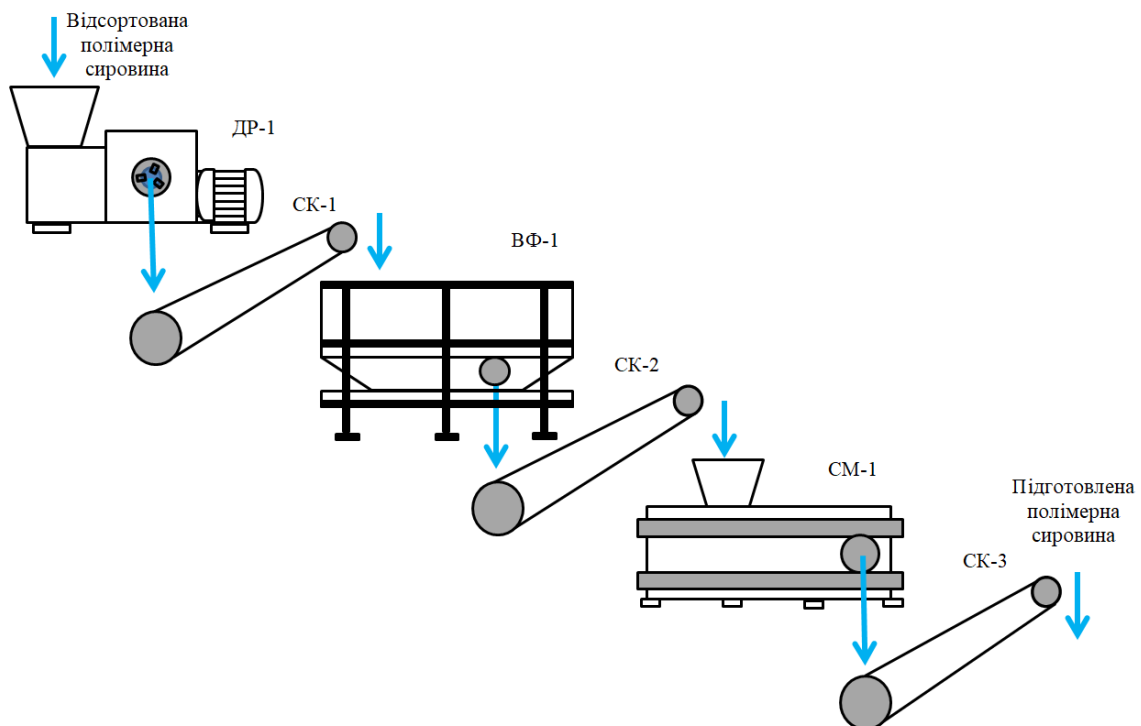


Рисунок 5.1 – Ділянка попередньої підготовки полімерної сировини

Після промивання, подрібнена полімерна сировина, за допомогою стрічкового конвеєру (СК-2) поступає до сушильної машини (СМ-1). Апарат (СМ-1) – це фільтр-прес, який віджимає надлишкову вологу з подрібненої полімерної сировини до залишкового вмісту 1-3 %. Просушена сировина, конвеєром (СК-3) подається до ділянки технологічної переробки полімерної сировини, а саме до реактору (Р-1).

Ділянка технологічної переробки полімерної сировини (див. рис. 5.2), складається з основного обладнання: двох реакторів піролізу (Р-1 та Р-2), обладнання для розділу отриманих продуктів – сепаратору (С-1) та

ректифікаційної колони (К-1) з клапанними тарілками [186]. Її загальна характеристика представлена в табл. 5.1. До допоміжного обладнання ділянки відносяться: теплообмінники (Т-1÷Т-8), насоси (Н-1÷Н-4), сіткові фільтри тонкої очистки (Ф-1÷Ф-2), трубопроводи. Моніторинг та загальне регулювання технологічного процесу здійснюється завдяки датчикам рівня (L, мм), тиску (Р, МПа) та температури (Т, °С), а також системою, що складається з редукційного клапану (на схемі не вказано), вентилів та засувок.

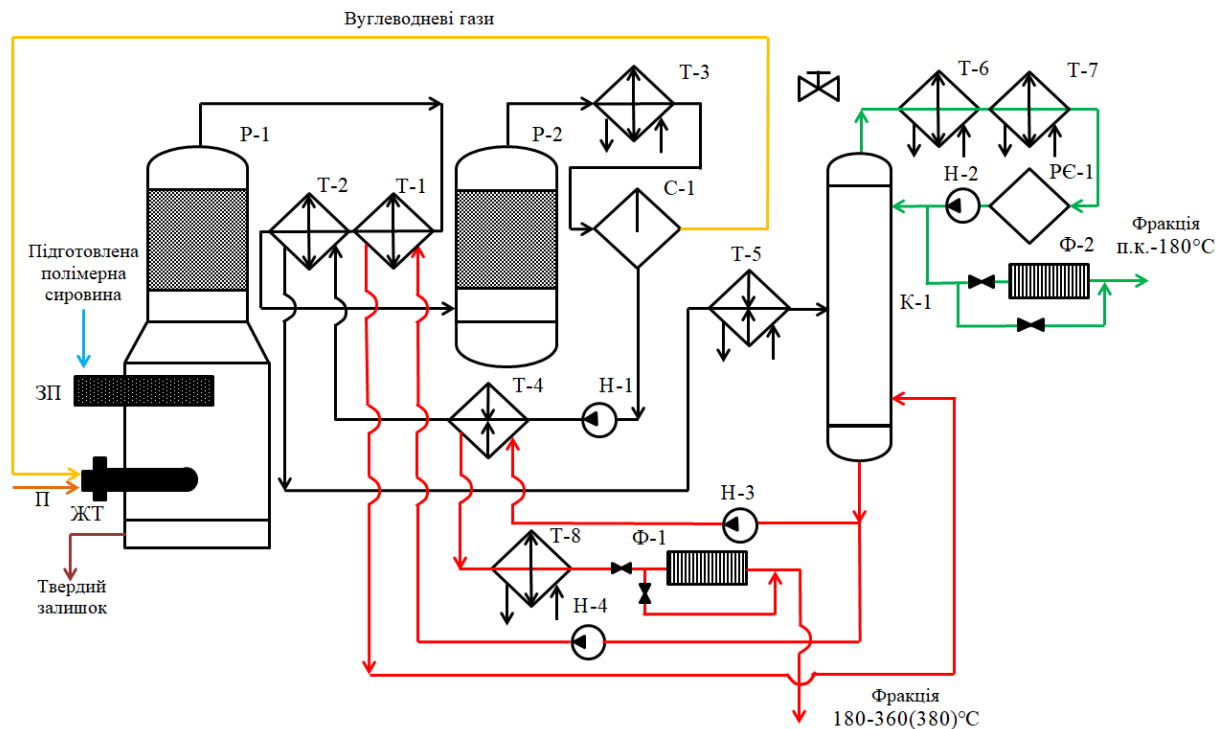


Рисунок 5.2 – Ділянка технологічної переробки полімерної сировини

Підготовлена полімерна сировина надходить до спеціального завантажувального пристрою (ЗП) реактору (P-1), де власно і відбувається її піроліз завдяки нагріванню (до 450-470 °С) пальником (П), який розташований в жаровій трубі (ЖТ), що знаходиться в нижній (кубовій частині) реактора. Реактор (P-1) заповнений каталізатором Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5 (співвідношення завантаження – 1:1). Пари піролізу сировини, що утворюються в нижній частині реактора (P-1) підіймаються до його верхньої частини, проходячи крізь каталізатор. При цьому, відбуваються хімічні

реакції, механізм яких, наведено у РОЗДІЛІ 3 та експериментально підтверджено у РОЗДІЛІ 4.

Таблиця 5.1

Загальна характеристика ділянки каталітичного піролізу

Найменування параметру	Одиниці вимір.	Значення
Сировина	-	HDPE або PP, або їх суміш
Розмір подрібнених часточок сировини	мм	До 10
Потужність по сировині	кг/год	200-500
Витрата палива	кг/год	12-30
Загальне споживання електричної енергії	кВт/год	55
Режим роботи установки	-	Періодичний

Далі продукти реакції, проходячи теплообмінник (Т-1), охолоджуючись за рахунок відбору тепла фракцією 180-360(380) °С, теплообмінник (Т-2) де охолоджуються за рахунок відбору тепла стабільними продуктами реакції та з температурою 300-320 °С поступають до реактора (Р-2), який заповнено каталізатором Ni-H-ZSM-5. Після протікання відповідних реакцій (див. РОЗДІЛ 3), продукти проходять теплообмінник (Т-3) та поступають до сепаратору (С-1). В сепараторі низького тиску (С-1), відбувається відокремлення вуглеводневих газів і водню (відводяться з установки) від рідких продуктів піролізу, які за допомогою насосу (Н-1), прокачуються крізь теплообмінники (Т-4, Т-2, Т-5), підігріваючись надходить до ректифікаційної колони (К-1). З верху колони (К-1) виходять пари фракції п.к.-180 °С, які охолоджуються в теплообмінниках (Т-6÷Т-7) та збираються у рефлексній ємкості (РЕ-1) звідки насосом (Н-2) подається на зрошення колони (К-1), а балансова кількість, крізь фільтр (Ф-2) виводиться з установки. З низу колони (К-1) виводиться цільовий продукт – фракція 180-360(380) °С. Один

поток, насосом (Н-4) подається крізь теплообмінник (Т-1) де підігрівається а далі надходить до низу колони (К-1) для підтримання температури в її нижній частині (гарячий струмінь). Інший потік, насосом (Н-3) прокачується крізь теплообмінники (Т-4 та Т-8), охолоджуючись проходить крізь фільтр (Ф-1) та надходить на ділянку зберігання та компаундування товарного продукту.

Ділянка зберігання та компаундування товарного продукту (див. рис. 5.3) складається з резервуарного парку (РГС-1÷РГС-7), дозуючого насосу (ДН-1), гомогенізуючого пристрою (ГП-1), насосів (Н-1÷Н-3), фільтрів (Ф-3÷Ф-6), паливо-роздавального пристрою (ПРП-1) та трубопроводів.

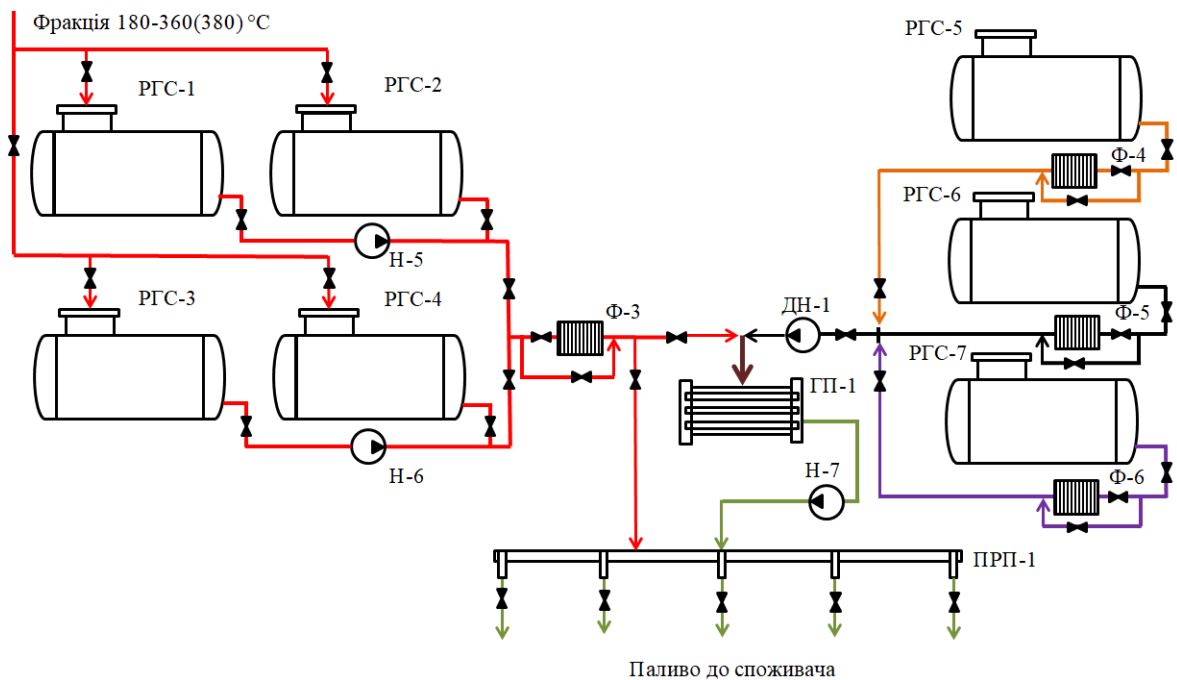


Рисунок 5.3 – Ділянка зберігання та компаундування товарного продукту

Загальне регулювання технологічного процесу здійснюється завдяки датчикам рівня (L, мм), тиску (P, МПа) та температури (T, °C), а також системою клапанів, вентилів та засувок.

Фракція 180-360(380) °C надходить до резервуарів (РГС-1÷РГС-4) на зберігання. Дані резервуари обладнані підігрівом та мають шар теплоізоляції. Звідти, за допомогою насосів (Н-5÷Н-6) по трубопроводам, крізь фільтр (Ф-3)

вона надходить безпосередньо до паливо-розподільного пристрою (ПРП-1) а далі до кінцевого споживача. Але в тих випадках, коли споживачеві потрібне морське паливо підвищеної якості [173] то схема передбачає подачу фракції 180-360(380) °С до гомогенізуючого пристрою (ГП-1) де, власне і відбувається компаундування фракції з присадками. Присадки або компоненти надходять до (ГП-1) з резервуарів (РГС-5÷РГС-7), крізь фільтри (Ф-4÷Ф-6), за допомогою дозуючого насосу (ДН-1), що має сорочку обігріву. Готове товарне паливо з (ГП-1) насосом (Н-7) подається до паливо-розподільного пристрою (ПРП-1), а далі до кінцевого споживача.

5.2. Характеристика технологічного обладнання.

Загальна характеристика технологічного обладнання, що використовується для виробництва морського палива з вторинної полімерної сировини, представлено в табл. 5.2-5.4.

Таблиця 5.2

Загальна характеристика технологічного обладнання
ділянки попередньої підготовки сировини [174]

Найменування параметру	Одиниці вимір.	Технологічне обладнання			
		Дробарка	Ванна флотації	Сушильна машина	Стрічковий конвеєр
Потужність по сировині	кг/год	1000	600	500	1500
Споживання електричної енергії	кВт/год	155	4,5	37	45
Довжина ротору	мм	800	-	-	-

Продовження табл. 5.2

Кількість лопатей	шт.	-	4	-	-
Швидкість руху стрічки	м/с	-	-	-	2,5
Об'єм	м ³	-	4,5	-	
Розмір фракції	мм	До 10	-	-	-
Тиск води в системі	МПа	-	0,2-0,3	-	-
Маса	кг	4700	1300	2650	500
Габаритні розміри	мм×мм×мм	2100× 2800× 2700×	6000× 1650× 3750	1500× 1800× 3000×	10000× 500× 1000

Таблиця 5.3

Загальна характеристика технологічного обладнання
ділянки каталітичного піролізу

Найменування параметру	Одиниці вимір.	Технологічне обладнання		
		Реактор №1	Реактор №2	Колонна ректифікації
Тиск	МПа	0,5-1,0	0,3-0,5	0,12-0,15
Температура	°С	450-470	300-320	100 ÷ 130 190 ÷ 220
Тривалість процесу	хв	40-60	30-45	-
Температура гарячого струменя	°С	-	-	300-320
Температура продуктів	°С	430-440	340-360	40-50
Перепад тиску у фільтрі	МПа	0,08-0,09		

Таблиця 5.4

Загальна характеристика технологічного обладнання
ділянки зберігання та компаундування
товарного продукту [175, 176]

Найменування обладнання	Одиниці вимір.	Значення
Резервуар (РГС-1÷РГС-4):		
Об'єм	м ³	60
Габаритні розміри Довжина	мм	11280
Діаметр	мм	2800
Товщина стінки	мм	5
Маса	кг	4000
Температура зберігання	°С	-30÷60
Рівень заповнення	мм	2400
Шар теплоізоляції	мм	100
Резервуар (РГС-5÷РГС-7):		
Об'єм	м ³	30
Довжина	мм	7600
Діаметр	мм	2400
Товщина стінки	мм	5
Маса	кг	2780
Температура зберігання	°С	-30÷60
Рівень заповнення	мм	2200
Шар теплоізоляції	мм	100
Насоси (Н-4÷Н-7, ДН-1):		
Продуктивність	м ³ /год	1-20
Маса	кг	164-420
Потужність двигуна	кВт/год	3-12

Продовження табл. 5.4

Гомогенізуючий пристрій (ГП-1):		
Продуктивність	м ³ /ГОД	5-15
Швидкість обертання ротору	об/хв	1500-3000
Габаритні розміри	мм	1184 × 500 × 1100
Маса	кг	120-160
Потужність двигуна	кВт/ГОД	5-8
Фільтри (Ф-3÷Ф-6):		
Перепад тиску у фільтрі	МПа	0,04-0,06
Температура експлуатації	°С	-40÷50
Маса	кг	35-50
Умовний прохід	мм	80
Висота	мм	480-600
Ширина	мм	350-450

5.3 Загальний план розташування обладнання

Загальний план розташування обладнання (див. рис. 5.4) є частиною генерального плану виробництва, який складається з урахуванням рельєфу місцевості, його геологічних і гідрогеологічних особливостей, метеорологічних умов, номенклатури нафтопродуктів тощо [177-179].

Задля мінімізації логістичних витрат, виробництво морського палива необхідно розташовувати в безпосередньої близькості від місць накопичення сировини – полімерних відходів та споживання палива, тобто в припортових районах. З метою безперебійного функціонування виробництва, на його території необхідно створити склад відсортованої сировини (СВС), запас якого здатен забезпечувати виробництво в продовж 3-5 діб. На території виробництва також розташовані будівля операторної (БО), лабораторії (ЗЛ),

котельня (КО) та установка очищення стічних вод (УОСВ), які утворюються при промиванні подрібненої сировини в ванні флотації (ВФ-1).

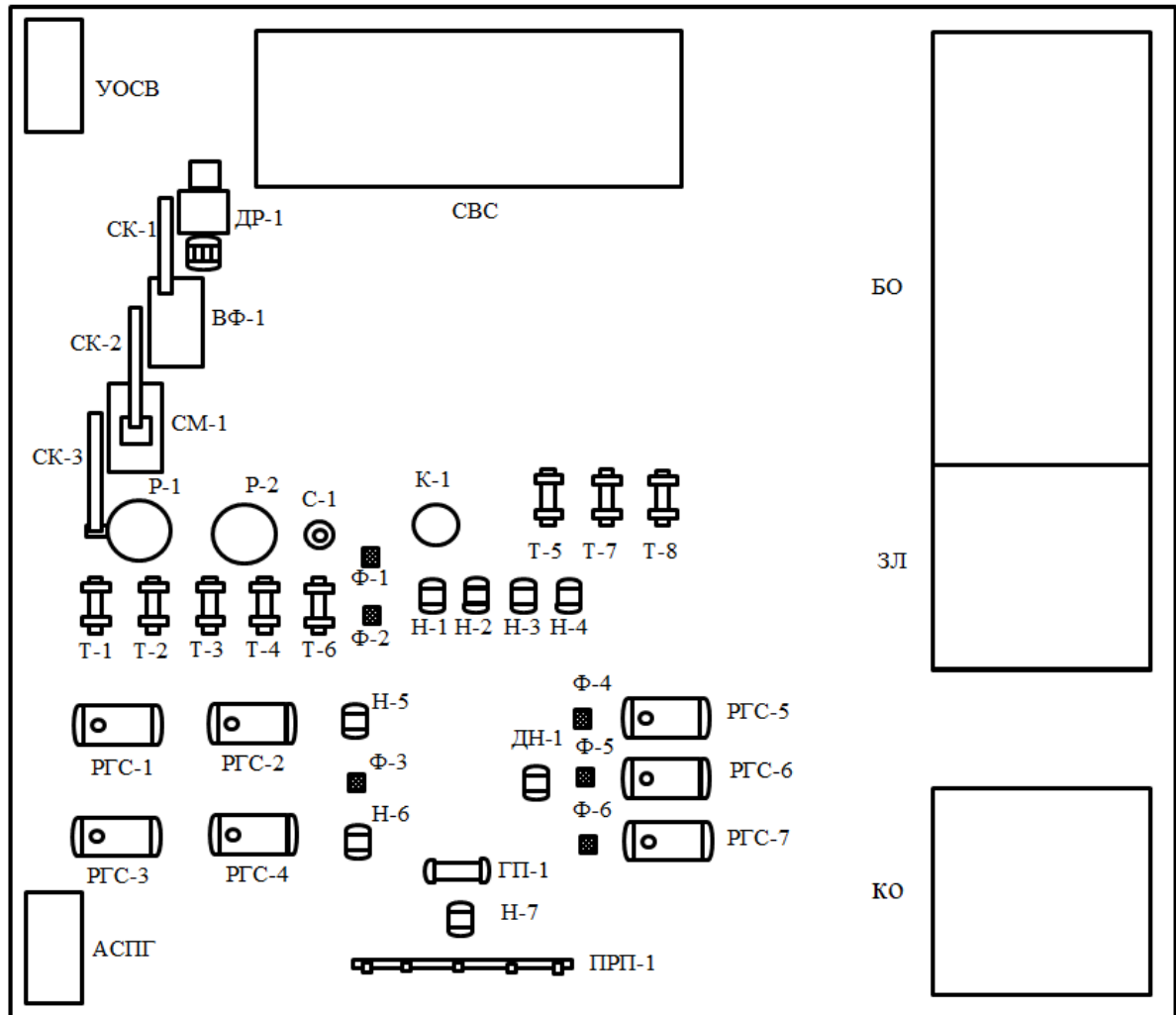


Рисунок 5.4 – Загальний план розташування обладнання

Дане виробництво доцільно розташовувати поблизу нафтопереробних заводів або безпосередньо на їх території, використовуючи їх комунікації (електричні мережі, водопостачання, водовідведення тощо), але воно також може бути і самостійним об'єктом.

Враховуючи пожеже-вибухо небезпечність виробництва воно повинне бути забезпечене технічними засобами та матеріалами, призначеними для локалізації і ліквідації наслідків аварійних ситуацій, наприклад автоматичною системою пожежогасіння (АСПГ) [180].

Резервуарний парк повинен бути угрупований на окремому майданчику та розташований від основного технологічного обладнання і будівель виробництва, не менше ніж 40 м та 100 м, відповідно.

Територія виробництва обов'язково огорожується. Висота огорожі складає 2 м, а відстань від будівель і споруд виробництва до її огорожі повинне бути не менше ніж 5 м [176].

5.4 Номенклатура отриманих продуктів та рекомендації, щодо їх подальшого використання

Загальна характеристика продуктів, які утворюються при виробництві морського палива з вторинної полімерної сировини, представлена в табл. 5.5.

Таблиця 5.5

Загальна характеристика продуктів каталітичного піролізу [181-183]

Найменування продукту	Вихід, %	Напрямок подальшого застосування
Вуглеводневі гази, водень	7-11	Отримання теплової енергії
Фракція п.к.-180 °С	10-14	Сировина для органічного синтезу/Компонент виробництва автомобільного бензину
Фракція 180-360(380) °С	64-75	Виробництво моторного палива: морського або автомобільного
Твердий залишок	7-10	Виробництво твердих паливних брикетів / Наповнювач при дорожньому будівництві

5.5 Перелік шкідливих та небезпечних виробничих факторів

Перелік шкідливих і небезпечних виробничих факторів та джерела їх виникнення приведено у табл. 5.6.

Таблиця 5.6

Перелік шкідливих і небезпечних виробничих факторів

№ п/п	Шкідливі і небезпечні виробничі фактори	Джерела їх виникнення
1.	Високі температури (300-470 °С)	Технологічне обладнання
2.	Підвищений тиск (до 1,0 МПа)	Технологічне обладнання
3.	Шум та вібрація	Вентиляційна система операторної та лабораторії, технологічне обладнання
4.	Електрична напруга (220В, 380В)	Система керування процесом, електрообладнання
5.	Нервово-психічні перевантаження – монотонність праці	Постійне повторення дій при виконанні робочих обов'язків
6.	Вибухо-пожежебезпека. Рідкі продукти відносяться до легкозаймистих речовин ($t_{сп} \leq 61$ °С)	Ділянка з технологічним обладнанням та резервуарним парком

Окрім наведеного вище переліку шкідливих і небезпечних виробничих факторів, також слід розглянути і шкідливі для організму людини речовини, які утворюються при реалізації виробничого процесу. В залежності від переліку та шкідливої дії цих речовин, формуються правила, норми експлуатації технічного обладнання установки, обираються засоби колективного (витяжне обладнання у приміщенні лабораторії) та індивідуального (респіратори, протигази) захисту [184, 185].

Шкідливі речовини, які можуть зустрічатися на виробництві морського

палива з вторинної полімерної сировини, представлені в табл. 5.7.

Таблиця 5.7

Характеристика ймовірних шкідливих речовин виробництва
морського палива [186-188]

Речовина	Вплив на людину	ГДК, мг/м ³	NFPA 704
H ₂	Нервові подразнення	10	0
C ₂ H ₆	Має слабку наркотичну дію, викликає задишку, головний біль, сонливість, запаморочення, підвищене слиновиділення, блювоту і втрату свідомості	300	1
C ₂ H ₄	Викликає запаморочення, сонливість, слабкість, головний біль, почервоніння та свербіж шкіри, слезотеча, різь в очах	200	2
C ₃ H ₈	Шкідливий вплив на центральну нервову систему (отруєння, блювання, можливий летальний кінець)	300	1
C ₃ H ₆	Має слабку наркотичну дію, викликає задишку, головний біль, сонливість, запаморочення, підвищене слиновиділення, блювоту і втрату свідомості	300	1
C ₄ H ₁₀	Викликає дизфункцію легенево-дихального апарату	300	1
C ₄ H ₈	Має слабку наркотичну дію, викликає задишку, головний біль, сонливість, запаморочення, підвищене слиновиділення, блювоту і втрату свідомості	300	1
C ₅₊	Впливають на центральну нервову систему	300	1

5.6 Розрахунок показників техніко-економічної оцінки ефективності виробництва

Рівень ефективності внутрішньогосподарського управління на виробництві відіграє дуже важливу роль у забезпеченні сталого розвитку економіки. При цьому, ефективне використання енергетичних ресурсів вирішуються безпосередньо на самому виробництві, завдяки впровадженню ефективної системи керування виробництвом, що базується на розрахунку показників техніко-економічної оцінки ефективності виробництва [189, 190].

Нижче представимо розрахунок показників техніко-економічної оцінки ефективності виробництва морського палива, отриманого з вторинної полімерної сировини, який складається з наступних етапів:

1) Визначення сировинної бази і об'ємів виробництва. Початковими даними для розрахунку є потужність установки по сировині та вихід продуктів каталітичного піролізу які представлені в табл. 5.1 та табл. 5.5.

2) Розрахунок витрат на сировину, попутну продукцію та матеріали визначаються за формулою:

$$B = C \times H \quad (5.1)$$

де C – вартість 1т сировини, попутної продукції, матеріалів;

H – кількість сировини, попутної продукції і матеріалів на весь випуск основного продукту, т/рік.

Вартість сировини з урахуванням витрат на сортування, транспортування та логістичні дослідження, прийнята на рівні 10 000 грн/т [191].

При цьому, норма витрат на основні матеріали складає:

$$H (\text{сировини}) = 1752/1226,4 = 1,43 \text{ т/т.}$$

$$H (\text{каталізатору}) = 0,65 \times 10^{-3} \text{ т/т.}$$

Витрати сировини і матеріалів для реалізації технологічного процесу, представлені в табл. 5.8.

Таблиця 5.8

Вартість сировини і попутної продукції

Найменування	Ціна за 1т, грн.	Витрати на виробництво	
		Основного пр-у у грн/т	Основного пр-у в рік, млн.грн
Сировина і матеріали:			
Полімери	10 000	20 408,10	25,02
Каталізатор	170000	110,5	0,14
Σ	-	20 518,60	25,17
Попутні продукти:			
Фракція п.к.-180 °С	19500	2 340,18	2,87
Твердий залишок	5500	440,31	0,54
Σ	-	2 780,18	3,41

3) Витрати на паливно-енергетичні ресурси – це витрати, що виникають на підприємствах нафтопереробної галузі під час виробництва продукції встановленої якості за умови ефективного використання техніки, технології. Витрати на паливно-енергетичні ресурси представлені в табл. 5.9.

Таблиця 5.9

Паливно-енергетичні витрати

№ п/п	Найменування потоку	Норма витрат на 1т осн. прод-ту	Ціна, грн.	Вартість	
				На 1т основн. пр-ту, грн./т	На весь випуск за рік, млн. грн.
1.	Електрична енергія, кВт/год	55	2,05	112,75	0,14
2.	Паливо технологічне, без урахування власного палива, кг	100	22	2200	2,70
Всього		-	-	2 312,75	2,84

4) Розрахунок фонду заробітної платні робітників. Вона визначається у відповідності до штатного розкладу працівників, що задіяні в технологічному процесі. Премія підприємства та годинні тарифні ставки прийняті на рівні тарифів, існуючих підприємств нафтопереробної галузі України.

Фонд заробітної платні основних робітників складає:

$$\Phi_o = 11 \times n \times ЗП \quad (5.2)$$

де n – кількість робітників ($n=4$), чол.;

$ЗП$ – заробітна плата робітників, грн/місяць.

$$\Phi_o = 11 \times 4 \times 25000 = 1,10 \text{ млн. грн.}$$

5) Розрахунок відрахувань на соціальне страхування. Відрахування на соціальне страхування згідно діючого законодавства України, приймається на рівні 22,00 % від фонду заробітної плати та визначається як:

$$\Phi_{o.c} = \Phi_o \times (22,00/100) \quad (5.3)$$

$$\Phi_{o.c} = 1,10 \times 22,0/100 = 0,242 \text{ млн. грн.}$$

6) Розрахунок амортизаційних відрахувань. Амортизаційні відрахування при середній цеховій нормі амортизації:

$$A_o = (V_n \times O_n \times a) / 100 \quad (5.4)$$

де V_n – питома капіталовкладення на одиницю продукції, грн/т;

O_n – об'єм виробництва продукції, т;

a – середнє зважена норма амортизації (дорівнює 15 %).

$$A_o = 80 \times 1226,4 \times 15 / 100 = 0,015 \text{ млн. грн.}$$

7) Розрахунок витрат на поточний ремонт. Витрати на поточний ремонт визначаються за аналогічною формулою, що і амортизаційні відрахування, тільки замість норми амортизації (15 %) вводимо середньостатистичний показник – 12 %:

$$B_{рем} = (Y_n \times O_n \times 12) / 100 \quad (5.5)$$

$$B_{рем} = (80 \times 1226,4 \times 12) / 100 = 0,012 \text{ млн. грн.}$$

8) Розрахунок цехових, загальнозаводських та позавиробничих витрат.

Цехові, загальнозаводські та позавиробничі витрати приймаються рівними 1 %, 2 % та 0,5 % від суми усіх попередніх статей витрат відповідно та складають:

$$B_{цех} = 0,01 \times (21,76 + 2,84 + 1,10 + 0,242 + 0,015 + 0,012) = 0,26 \text{ млн. грн.}$$

$$B_{заг.зав} = 0,02 \times (21,76 + 2,84 + 1,10 + 0,242 + 0,015 + 0,012) = 0,52 \text{ млн. грн.}$$

$$B_{позавир} = 0,005 \times (21,76 + 2,84 + 1,10 + 0,242 + 0,015 + 0,012) = 0,13 \text{ млн. грн.}$$

9) Розрахунок собівартості продукції. При калькуляції собівартості використані діючі ціни, тарифи та основні положення затверджені міністерством економіки України. Калькуляція повної собівартості основного продукту представлено в табл. 5.10.

Таблиця 5.10

Калькуляція собівартості основного продукту

Найменування статті витрат	Витрати на вир одиниці осн. продукту, грн/т	Витрати на вир осн. продукту в рік, млн.грн
Сировина і матеріали за вирахуванням попутної продукції	17 742,99	21,76
Паливно-енерг. витрати	2 315,72	2,84
Заробітна плата працівників	896,93	1,10
Нарахування на заробітну плату	197,33	0,242
Амортизація	12,23	0,015
Поточний ремонт	9,78	0,012
Цехові витрати	212,00	0,26
Цехова собівартість	21 386,99	26,229
Загальнозаводські витрати	424,00	0,52
Загальна виробнича собівартість	21 810,99	26,749
Позавиробничі витрати	106,00	0,13
Повна собівартість	21 916,99	26,879

10) Розрахунок податку на додану вартість і основних економічних показників.

Розрахунок відпускної ціни палива для судноплавства

$$Ц = C_n + П + ПДВ \quad (5.6)$$

де C_n – повна собівартість 1т морського палива, грн.

$П$ – прибуток від реалізації 1т морського палива, грн.

$ПДВ$ – податок на додану вартість, грн.

Величина прибутку визначається на основі рівня рентабельності, що задається (25 %).

Ціна 1т палива для судноплавства з урахуванням ПДВ:

$$Ц = 1,25 \times 21\,916,99 \times 1,2 = 32\,875,49 \text{ грн.}$$

Розрахунок об'єму реалізованої продукції:

$$V_{p.n} = Ц \times Q_n \quad (5.7)$$

$$V_{p.n} = 32\,875,49 \times 1226,4 = 40,32 \text{ млн. грн.}$$

Розрахунок ПДВ за всією продукцією:

$$ПДВ_n = V_{p.n} \times \alpha / 100 / (1 + \alpha / 100), \quad (5.8)$$

де α – ставка податку на додану вартість.

$$ПДВ_n = 40,32 \times 20 / 100 / (1 + 20 / 100) = 6,72 \text{ млн. грн.}$$

Розрахунок об'єму реалізації без урахування ПДВ:

$$V_p = V_{p.n} - ПДВ_n \quad (5.9)$$

$$V_p = 40,32 - 6,72 = 33,60 \text{ млн.грн.}$$

Розрахунок поточних витрат:

$$V_m = C_n \times Q_n \quad (5.10)$$

$$B_m = 1226,4 \times 21\,916,99 = 26,88 \text{ млн. грн.}$$

Розрахунок балансового прибутку від реалізації продукції:

$$\Pi_{\delta} = B_p - B_m \quad (5.11)$$

$$\Pi_{\delta} = 33,60 - 26,87 = 6,72 \text{ млн. грн.}$$

Розрахунок податку на прибуток:

$$H = \Pi_{\delta} \times \beta / 100 \quad (5.12)$$

де β – ставка податку на прибуток (18 %).

$$H = 6,72 \times 18 / 100 = 1,21 \text{ млн. грн.}$$

Розрахунок інших платежів з прибутку:

$$\Pi_n = \Pi_{\delta} \times \gamma / 100 \quad (5.13)$$

де γ – інші платіж з прибутку (18 %).

$$H = 6,72 \times 18 / 100 = 1,21 \text{ млн. грн.}$$

Розрахунок прибутку

$$\Pi_p = \Pi_{\delta} - H - \Pi_n \quad (5.14)$$

$$\Pi_p = 6,72 - 1,21 - 1,21 = 4,30 \text{ млн. грн.}$$

Розрахунок фондівіддачі

$$\Phi_{om} = P / O\Phi \quad (5.15)$$

де P – чистий об'єм продаж, млн. грн.;

$O\Phi$ – середні основні фонди, млн.грн.

$$\Phi_{om} = 23,39 / 0,098112 = 238,40 \text{ млн. грн./млн. грн.}$$

Розрахунок рентабельності виробництва:

$$P = \Pi_p / C_n \quad (5.16)$$

$$P = (4,30 / 26,879) \times 100 \% = 16,00 \%$$

Вартість продуктивності праці на одного основного робітника:

$$\Pi T = B_{p.n} / \mathcal{U} \quad (5.17)$$

$$\Pi T = 33,60 / 4 = 8,40 \text{ млн. грн./чол.}$$

Натуральна продуктивність праці на одного основного робітника:

$$\Pi T_n = O_n / \mathcal{U} \quad (5.18)$$

$$\Pi T_n = 1226,4 / 4 = 306,6 \text{ т/чел.}$$

Розрахунок очікуваного економічного ефекту від виробництва палива для судноплавства:

$$E_E = C_{m.n.} - C_{om.n.} \quad (5.19)$$

де $C_{m.n.}$ – відпускна ціна за 1 т товарного палива, грн/т (приймається на рівні 920 \$ або 35 144 грн. [192]);

$C_{om.n.}$ – відпускна ціна за 1 т отриманого палива, грн/т.

$$E_E = 35\,144 - 32\,875,49 = 2\,268,51 \text{ грн./т}$$

Представлений розрахунок проводився виходячи з мінімально-припустимої потужності виробництва по сировині (на рівні 200 кг/год.), зі збільшенням потужностей виробництва, буде спостерігатися зростання його рентабельності та очікуваного економічного ефекту.

Основні показники техніко-економічної оцінки ефективності виробництва палива для судноплавства з вторинної полімерної сировини, представлені в табл. 5.11.

Таблиця 5.11

Основні техніко-економічні показники виробництва

№ п/п	Показники	Одиниця виміру	Значення
1.	Вироблена продукція	т	1226,4
2.	Реалізація продукції	млн.грн.	40,32
3.	Число робітників	чол.	4
4.	Продуктивність праці	т/чол.	306,6
5.	Собівартість виробництва	грн/т	21 916,99
6.	Фондовіддача	млн.грн./млн.грн.	238,40
7.	Рентабельність	%	16,00
8.	Вартість продуктивності праці	млн. грн./чол	8,40
9.	Очікуваний економічний ефект	грн./т	2 268,51

5.7 Висновки до 5 розділу

1. На підставі проведених здобувачем теоретичних та експериментальних досліджень, запропоновано технологічну схему виробництва морського палива (MGO), з вторинної полімерної сировини (HDPE та PP), яка складається з трьох основних, взаємопов'язаних ділянок: попередньої підготовки полімерної сировини; технологічної переробки полімерної сировини; зберігання та компаундування товарного продукту. Особливостями цієї схеми є поєднання процесу каталітичного піролізу та подальшого гідрування отриманих продуктів реакції, що реалізується за рахунок використання двох послідовно поєднаних реакторів. Перший реактор складається з кубу піролізу та насадки заповненої сумішшю каталізаторів Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5 у співвідношенні 1:1, а другий реактор – полий апарат циліндричної форми, з насадкою заповненою каталізатором Ni-H-ZSM-5. Експлуатація даної схеми не потребує використання зовнішнього джерела водню, а процеси гідрування відбуваються лише за рахунок водню, який утворюється при каталітичному піролізі полімерної сировини.

2. Реалізація запропонованої здобувачем технологічної схеми передбачає використання як специфічного (наприклад, роторної дробарки, ванни флотації, сушильної машини, стрічкових конвеєрів та реактору каталітичного піролізу), так і стандартного (наприклад, реактору каталітичного гідрування, колони ректифікації, теплообмінників, насосів, фільтрів, резервуарів тощо) для нафтопереробної галузі обладнання, яке дозволяє забезпечити періодичний режим роботи установки; розмір подрібнених часток полімерної сировини на рівні до 10 мм; потужність виробництва 200-500 кг/год за сировиною; загальне споживання електричної енергії 55 кВт/год; витрату технологічного палива 12-30 кг/год.

3. Загальний план розташування технологічного обладнання розроблено з огляду на його безперебійну та безпечну експлуатацію, яка досягається за рахунок наявності на території виробничого майданчику: складу відсортованої сировини (запас сировини забезпечує 3-5 діб роботи установки); будівлі операторної, лабораторії, котельні; резервуарного парку (розташований від обладнання і будівель не менше ніж 40 м та 100 м, відповідно); установки очищення стічних вод; автоматичної системи пожежогасіння та огороження території виробництва (висота огорожі – 2 м, відстань від огорожі до будівель і споруд – не менше ніж 5 м). Задля мінімізації логістичних витрат, дане виробництво пропонується розташовувати в безпосередньої близькості від місць накопичення сировини та споживання морського палива, тобто в припортових районах.

4. При каталітичному піролізу вторинної полімерної сировини, який реалізується по запропонованій здобувачем технологічній схемі, утворюється: 64-75 % фракції з межами википання 180-360(380) °С; 10-14 % фракції з межами википання п.к.-180 °С; 7-11 % вуглеводневих газів і водню; 7-10 % твердого залишку. Фракція 180-360(380) °С – цільовий продукт виробництва, який використовується при виробництві моторного палива: морського або автомобільного; фракція п.к.-180 °С використовується як сировина для органічного синтезу або компонент для виробництва автомобільних бензинів; суміш вуглеводневих газів і водню використовується на виробництві як паливо (отримання теплової енергії для реалізації процесу піролізу); твердий залишок – це компонент для виробництва твердих паливних брикетів (якщо зольність твердого залишку перевищує 20 % він використовується як наповнювач при дорожньому будівництві).

5. До числа основних шкідливих та небезпечних факторів, які виникають при виробництві морського палива з вторинної полімерної сировини можна віднести: високі температури (300-470 °С); підвищений тиск (до 1,0 МПа); шум і вібрація; електрична напруга (220 В, 380 В); нервово-

психічні перевантаження – монотонність праці; вибухо-пожеженебезпека (присутність на виробництві легкозаймистих речовин з температурою спалаху не вище за 61 °С). Окрім означених факторів продукти виробництва відносяться до токсичних речовин (ГДК яких в повітрі робочої зони складає 200-300 мг/м³, а їх небезпечність за NFPA 704 становить 1-2).

6. Розрахунок показників техніко-економічної оцінки ефективності виробництва морського палива шляхом двохстадійного каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини дозволив встановити, що собівартість виробництва 1 т палива складає 21 916,99 грн., рентабельність виробництва знаходиться на рівні 16,00 %, очікуваний економічний ефект дорівнює 2268,51 грн/т. Отримані результати свідчать про високу економічну ефективність запропонованої здобувачем технології виробництва морського палива з вторинної полімерної сировини, що є важливим кроком на шляху до енергетичної незалежності та сталого розвитку економіки України.

ВИСНОВКИ

1. Сучасні геополітичні умови, що склалися навколо України, зумовлюють необхідність суттєвого розширення сировинної бази для виробництва моторних палив, зокрема палив для судноплавства – MGO за рахунок використання альтернативної вуглеводневої сировини: сільськогосподарських культур, твердих горючих копалини, а також відходів виробництва та споживання. При цьому, на нашу думку, найбільш перспективною сировиною, в наслідок низької вартості, відносної простоти переробки та рівня якості отриманого товарного морського палива (наприклад, низького вмісту сірки) є вторинні полімерні матеріали, представлені поліетиленом високої густини (HDPE) та поліпропіленом (PP).

2. В якості основної технології переробки полімерної сировини, здобувачем обрано каталітичний піроліз при температурах 300-470 °C та тиску 0,3-1,0 МПа. Цей процес було реалізовано на лабораторній установці двохреакторного типу, з використанням у першому реакторі суміші (1:1) цеолітвмісних каталізаторів Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5 (концентрація ZnO в цеолітному каталізаторі, складає 3,0 %, Fe₂O₃ – 2,0 %) та використанням у другому реакторі каталізатору Ni-H-ZSM-5 (концентрація Ni в цеолітному каталізаторі, складає 4,0 %), які було отримано в ході лабораторних досліджень.

3. Необхідність використання двохстадійної технології зумовлено тим, що, на нашу думку, в інтервалі температур 450-470 °C на каталізаторі Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, проходять реакції глибокої деструкції сировини з утворенням алканів (нормальної та ізомерної структури) реакційноздатних продуктів розпаду полімерів (олефінів та алкадієнів), реакцій спрямованого синтезу окремих класів вуглеводнів (наприклад, вуглеводнів ароматичного та циклопарафінового ряду), реакцій циклізації ненасичених продуктів розпаду, диспропорціювання водню, алкілування, а далі, при 300-320 °C на каталізаторі Ni-H-ZSM-5 – гідрування ненасичених та ароматичних сполук, конденсація,

ущільнення та деалкілування. Введення катіонів Zn та Fe в керамічну матрицю каталізатору дозволяє знизити температуру піролізу, підвищити вихід високотемпературних дистильованих фракцій та співвідношення Н:С (при застосуванні Fe), а наявність в керамічній матриці Ni, сприяє підвищенню цетанового індексу (за рахунок збільшення концентрації нафтенів) цих фракцій та їх хімічної стабільності (за рахунок гідрування ненасичених сполук).

4. Проведення в лабораторних умовах двохстадійного каталітичного піролізу, по запропонованій здобувачем технології, дозволило отримати наступні продукти: 68,5-70,0 % фракції з межами википання 180-360(380) °С, які є цільовим продуктом; 9-10,5 % вуглеводневих газів, 10-12 % фракції з межами википання п.к-180 °С, та 8-10 % твердого залишку. Вихід отриманих продуктів каталітичного піролізу за однакових умов проведення процесу для HDPE та PP не суттєво (в середньому на 1,5 %) відрізняється один від одного, що пояснюється відношенням сировини до одного класу сполук – поліолефінів.

5. Проведений аналіз групового і індивідуального хімічного складу фракцій з межами википання 180-360(380) °С повністю підтверджує висунуту здобувачем гіпотезу про можливість отримання морського палива з вторинної полімерної сировини шляхом двохстадійного каталітичного піролізу. Так, незалежно від полімерної сировини, на I стадії процесу (каталізатор Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5) утворюється 37-39 % олефінів (що свідчить про інтенсивне протікання реакцій розпаду вуглецевого ланцюга полімерної сировини), 9-13 % нафтенів та 18-19 % ароматичних вуглеводнів, які є продуктами реакцій Дільса-Альдера (наприклад, утворення 4-бутилциклогексану та 4-циклогексилциклогексану), диспропорціювання водню та алкілування ароматичних ядер алкенами (наприклад, утворення н-метилстиролу, 1-аліл-4-метил-бензолу та 1,4-диізопропіл-бензолу). На II стадії процесу (каталізатор Ni-H-ZSM-5) основу цих фракцій складають бі- і трициклічні голоядерні сполуки ароматичного та нафтенно-ароматичного ряду. Внаслідок гідрування олефінів їх вміст в фракції не перевищує 1 %, а

на гідрування ароматичних вуглеводнів вказує наявність 9,10-дигідроантрацену, 1,2,3,4-тетра-гідроантрацену, пергідрофлуорену, пергідрофенантрону, пергідроантрацену та загальне зниження їх вмісту у фракції на 4 %.

6. Визначенні фізико-хімічні та експлуатаційні показники якості фракцій 180-360(380) °C, згідно з ISO 8217:2017, дозволили їх віднести до марок дистильованих морських палив DMA, DFA, DMZ, DFZ. Встановлено, що температура початку кипіння фракцій, виступає параметром, що дозволяє керувати якістю кінцевого продукту. Причому, отримані фракції, характеризуються досить високим співвідношенням Н:С (для HDPE – 1,68; для PP – 1,69) та робочою теплотою згоряння (для HDPE – 44,0 МДж/кг; для PP – 44,3 МДж/кг), що, у свою чергу, підтверджує вплив Fe, який входить до складу каталізатору, на збільшення співвідношення Н:С. Таке збільшення сприяє зниженню викидів CO₂ при спалюванні фракцій та підвищенню теплоти їх згоряння, що, особливо, за умов відсутності сірки та хлору, робить їх цінними компонентами для виробництва морських палив, які відповідають сучасним екологічним стандартам, прийнятим в країнах Європейського Союзу.

7. На підставі проведених здобувачем теоретичних та експериментальних досліджень, запропоновано технологічну схему виробництва морського палива (MGO), з вторинної полімерної сировини (HDPE та PP), потужністю 200-500 кг/год за сировиною, яка складається з трьох основних, взаємопов'язаних ділянок: попередньої підготовки полімерної сировини; технологічної переробки полімерної сировини; зберігання та компаундування товарного продукту. Особливостями цієї схеми є поєднання процесу каталітичного піролізу та подальшого гідрування отриманих продуктів реакції, що реалізується за рахунок використання двох послідовно поєднаних реакторів. Перший реактор складається з кубу піролізу та насадки заповненої сумішшю каталізаторів Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5 у співвідношенні 1:1, а другий реактор – полий апарат циліндричної форми, з

насадкою заповненою каталізатором Ni-H-ZSM-5. Експлуатація даної схеми не потребує використання зовнішнього джерела водню, а процеси гідрування відбуваються лише за рахунок водню, який утворюється при каталітичному піролізі полімерної сировини.

8. Розрахунок показників техніко-економічної оцінки ефективності виробництва морського палива шляхом двохстадійного каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини дозволив встановити, що собівартість виробництва 1 т палива складає 21 916,99 грн., рентабельність виробництва знаходиться на рівні 16,00 %, очікуваний економічний ефект дорівнює 2 268,51 грн/т. Отримані результати свідчать про високу економічну ефективність запропонованої здобувачем технології виробництва морського палива з вторинної полімерної сировини, що є важливим кроком на шляху до енергетичної незалежності та сталого розвитку економіки України.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Transport volume of seaborne trade from 1990 to 2021. URL: <https://www.statista.com/statistics/264117/tonnage-of-worldwide-maritime-trade-since-1990/>
2. Аналіз стану суднобудування України у 2020 році // Судноплавство. 2021. URL: <https://ua.sudohodstvo.org/analiz-stanu-sudnobuduvannya-ukrayiny-u-2020-roczy/>
3. Sustainable Marine Fuels. Energy Efficiency & Renewable Energy. URL: <https://www.energy.gov/eere/bioenergy/sustainable-marine-fuels>
4. Annual fuel consumption by ships worldwide from 2019 to 2020, by fuel type. URL: <https://www.statista.com/statistics/1266963/amount-of-fuel-consumed-by-ships-worldwide-by-fuel-type/>
5. Song Zhou. Chemical composition and size distribution of particulate matters from marine diesel engines with different fuel oils / Song Zhou, Jinxi Zhou, Yuanqing Zhu // Fuel. – 2019. – Volume 235. – P. 972-983.
6. Smyshlyayeva K.I. Asphaltene genesis influence on the low-sulfur residual marine fuel sedimentation stability / K.I. Smyshlyayeva, V.A. Rudko, K.A. Kuzmin, V.G. Povarov // Fuel. – 2022. – Volume 328. – 125291
7. Marine Fuel Additives. TotalEnergies Additives & Fuels Solutions. URL: https://additives-fuels.totalenergies.com/fr/system/files/-atoms/files/indesign_-_leaflet_-_marine_additives
8. John Tiger. Three Best Fuel Additives for Boats. 2021. URL: <https://www.boatingmag.com/story/gear/three-best-fuel-additives-for-boats/>
9. Newport Fuel Solutions: Marine Additives For Fuel Efficiency – A Panacea or Deception? Manifold Times. 2022. URL: <https://www.manifoldtimes.com/news/newport-fuel-solutions-marine-additives-for-fuel-efficiency-a-panacea-or-deception/>

10. International: fuels: iso petroleum marine fuels. URL: <https://www.transportpolicy.net/standard/international-fuels-iso-petroleum-marine-fuels/>
11. Acomi Nicoleta. The Influence of Different Types of Marine Fuel over the Energy Efficiency Operational Index / N. Acomi, O.C. Acomi // Energy Procedia. – 2014. – Volume 59. – P. 243-248.
12. Fidyayuningrum H. Characteristics of Cetane index of traditional diesel oil in Wonocolo district, Bojonegoro / H. Fidyayuningrum, R. Fatoni, K. Harismah // International Energy Conference ASTECHNOVA. – 2020. – 040003.
13. David S.J. Pujadó. Handbook of Petroleum Processing / S.J. David, S. Jones, P.R. Pujadó. 2006. – 1353 p.
14. Understanding Hot And Cold Corrosion In Marine Engines. Marineinsight, 2019. URL: <https://www.marineinsight.com/tech-/understanding-hot-cold-corrosion-marine-engines/>
15. Surawski N. Effects of Sulphur and Vanadium Contents in Diesel Fuel on Engine Performance and Emissions: Principal Component Analysis (PCA) / N. Surawski, T.C. Van, Z. Ristovski, N.L. Cong, H.N. Lan // 11th Asia-Pacific Conference on CombustionAt: The University of Sydney, NSW Australia. – 2017. – P. 1-5.
16. Gurrappa I. The Importance of Hot Corrosion and Its Effective Prevention for Enhanced Efficiency of Gas Turbines / I. Gurrappa, I.V.S. Yashwanth, I. Mounika, H. Murakami, S. Kuroda // Gas Turbines – Materials, Modeling and Performance. – 2015. – 1012653905.
17. Yahya Q. Determination of Vanadium in Crude Oil and Some Petroleum Products Spectrophotometrically / Q. Yahya, M. Erbil. // Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences. – 2018. – Volume 11. – No. 3. – P.118-121.
18. Fábio A.C. Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques / F.A.C. Amorim, B. Welz, A C.S. Costa, F.G. Lepri, M. Goreti, R. Vale, S. L.C. Ferreira // Talanta. – 2007. – Volume 72. – Issue 2. – P. 349-359.

19. Zeinab Taherian. A new insight to the assessment of asphaltene characterization by using fourier transformed infrared spectroscopy / Zeinab Taherian, AmirHossein Saeedi Dehaghani, Shahab Ayatollahi, Riyaz Kharrat // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2021. – Volume 205. –108824.

20. Calculated Carbon Aromaticity Index (CCAI). Marinerspointpro. URL: <https://marinerspointpro.com/ccai/>

21. Чернявський А.В. Диверсифікація джерел вуглеводневої сировини для виробництва моторних палив в Україні / А.В. Чернявський, А.Б. Григоров // Вуглехімічний журнал. – 2023. – №1. – С. 24-32.

22. Jahanbakhshi A. Performance of bioethanol and diesel fuel by thermodynamic simulation of the miller cycle in the diesel engine / A. Jahanbakhshi, S. Karami-Boozhani, M. Yousefi, J.B. Ooi // Results in Engineering. – 2021. – Volume 12. – 100279.

23. Shahir S.A. Feasibility of diesel–biodiesel–ethanol/bioethanol blend as existing CI engine fuel: An assessment of properties, material compatibility, safety and combustion / S.A. Shahir, H.H. Masjuki at al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – Volume 32. – P. 379-395.

24. Benea B.C. The effect of added ethanol to diesel fuel on performance and combustion of a Diesel engine / B.C. Benea // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2022. – Volume 1220. – 012005

25. Кожушко М.І. Вплив спиртових відходів на якість дизельних палив / М.І. Кожушко, А.М. Лудин // Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – Вип. 761. – С. 189-193.

26. Романович Д. Огляд політики у рамках стратегії European Green Deal : [Електроний ресурс] / Д. Романович. KPMG. – 2022. – С. 1-23. URL: <https://assets.kpmg/content/dam/kpmg/ua/pdf/2022/02/Green-Deal-Policy.pdf>

27. Паламаренко Я.В. Економічна ефективність діяльності сільськогосподарських кооперативів з виробництва біодизеля / Я.В. Паламаренко // Економіка і суспільство. – 2018. – Випуск 17. – С. 138-147.

28. Журенко Ю.І. Біодизель – альтернативна заміна дизельного палива / Ю.І. Журенко, В.М. Яропуд, І.А. Бабин // Збірник наукових праць Вінницького національного аграрного університету. 2012. – №10. – Т. 1 (58). – 2012 р. – С.44-51.
29. Семенов В. Біодизельне паливо для України / В. Семенов // Вісн. НАН України. – 2007. – № 4. – С. 18-22.
30. Буляндра О.Ф. Одержання синтетичних газоподібних і рідких палив методами двоступеневої термічної переробки вугілля / О.Ф. Буляндра, Л.С. Гапонич // Наукові праці НУХТ. – 2013. – № 53. – С. 104-116.
31. Смирнов В.О. Фізичні та хімічні основи виробництва : [Навчальний посібник] / В.О. Смирнов, В.С. Білецький. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2005. – 148 с.
32. Кустовська А.Д. Альтернативні палива: [Навчальний посібник] / А.Д. Кустовська, С.В. Іванов, О.І. Косенко. – К.: НАУ, 2007. – 268с
33. Чернявський А.В. Пути переработки кислого гудрона / А.К. Бузан, М. Бешимов М., А. Розмаммедов, А.В. Чернявский, А.Б. Григоров // Збірник статей IV Всеукраїнської наукової конференції студентів «Наукова Україна». – Дніпро: ТОВ «Роял Принт». – 2018. – С. 250-254.
34. Beg R.A. Production of diesel fuel from used engine oil / R.A Beg, M. R. I. Sarker, Md. Riaz Pervez // International Journal of Mechanical & Mechatronics Engineering IJMME-IJENS. –2010. – Vol 10. – № 02. – P. 1-6.
35. Arpa O. Production of diesel-like fuel from waste engine oil by pyrolytic distillation / O. Arpa, R. Yumrutas, A. Demirbaş // Applied Energy. – 2010. – 87(1). – P.122-127.
36. Maceirasa R. Recycling of waste engine oil for diesel production / R. Maceirasa, V. Alfonsína, F.J. Moralesb //Waste Management. – 2017. – Volume 60. – P.351-356.
37. Balat M. Diesel-like Fuel Obtained by Catalytic Pyrolysis of Waste Engine Oil / M. Balat // Energy exploration & exploitation. – 2008. – Volume 26. – № 3 –P. 197–208.

38. Firman M. Characterization of used oil distillate at various distillation temperatures as diesel fuel / M. Firman, S. Arief, H. Julianda, M. Fauzan, M. Saukani // *Earth and Environmental Science*. – 2021. – 758 – 012020

39. Пляцук Л.Д. Утилізація гумових відходів / Л.Д. Пляцук, Л.Л. Гурець, О.П. Будьонний // *Вісник КДПУ імені Михайла Остроградського*. – 2007. – Вип. 5 (46). – Ч. 1. – С.152-154.

40. Falah F. Banihani. The Effect of Catalyst Ratio on the Pyrolysis Yields for Waste Tyre / Falah F. Banihani, Zaid F. B. Hani // *American Journal of Chemical Engineering*. – 2018. – № 6(4). – P. 60-64.

41. Чернявський А.В. Використання полімерної сировини при виробництві моторних палив / А.В. Чернявський, А.Б. Григоров // *Матеріали III міжнародної науково-практичної конференції: «Авіація, промисловість, суспільство»*. – Кременчук, 2022. – 588с. – (С. 383-384).

42. Чернявський А.В. Використання альтернативної сировини для виробництва морського палива / А.В. Чернявський, А.Б. Григоров // *Матеріали XVI міжнародної науково-практичної конференції магістрантів та аспірантів «Теоретичні та практичні дослідження молодих вчених»*, Харків : НТУ «ХП», 2022. – 421с. – (С. 301).

43. Чернявський А.В. Отримання морських палив каталітичним піролізом вторинної полімерної сировини / А.В. Чернявський, А.Б. Григоров // *Матеріали IV Міжнарод. наук.-техн. конфер. «Автоматизація, електроніка, інформаційно-вимірювальні технології: освіта, наука, практика»*, Харків. 2022. – 232 с. – (С. 170-171).

44. Чернявський А.В. Технологічна переробка відпрацьованих полімерних виробів / А.В. Чернявський, А.Б. Григоров // *Матеріали XIII всеукр.наук.-практ. конф.*, м. Київ, 2022. – 126с. – (С. 17).

45. Kyrylo Shevchenko. Technology for producing components of technological and boiler fuels from polymer raw / Kyrylo Shevchenko, Andrey Grigоров, Vitaliy Ponomarenko, Mikhail Nahliuk, Oleksandr Bondarenko, Yevhen

Stetsiuk, Vasyl Matukhno // *Petroleum & Coal journal*. – 2021. – Volume 63. – Issue 3. – P. 34-40.

46. Fulgencio-Medrano L. Oil Production by Pyrolysis of Real Plastic Waste /L. Fulgencio-Medrano, S. García-Fernández, A. Asueta, A. Lopez-Urionabarrenechea, B.B. Perez-Martinez, J.M. Arandes // *Polymers*. – 2022. – 14(3). – 553.

47. Fahim I. Production of Fuel from Plastic Waste: A Feasible Business /I. Fahim, O. Mohsen, D. El Kayaly // *Polymers*. – 2021. – 13(6). – 915.

48. Olufemi A.S. Thermal conversion of waste plastics into fuel oil / A.S. Olufemi, S.A. Olagboye // *International Journal of Petrochemical Science & Engineering*. – 2017. – Volume 2. – Issue 8. – P. 252–257.

49. Adil Koç. Studying the Utilization of Plastic Waste by Chemical Recycling Method / Adil Koç // *Open Journal of Applied Sciences*. – 2013. – Vol. 3. – № 7. – P. 413-420.

50. Miandad R. Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste: Moving Toward Pyrolysis Based Biorefineries / R. Miandad, M. Rehan, M.A. Barakat, A.S. Aburizaiza, H. Khan, I.M.I. Ismail, J. Dhavamani, J. Gardy, A. Hassanpour, A.S. Nizami // *Front. Energy Res*. – 2019. – Vol. 7. – P. 1-17.

51. Sivagami K. Catalytic pyrolysis of polyolefin and multilayer packaging based waste plastics: A pilot scale study / K. Sivagami, G. Divyapriya, R. Selvaraj, P. Madhiyazhagan, N. Sriram, I. Nambi// *Process Safety and Environmental Protection*. – 2021. – Vol. 149. – P. 497-506.

52. Höök Mikael. "Hydrocarbon liquefaction: viability as a peak oil mitigation strategy / Höök Mikael, Fantazzini Dean, Angelantoni André, Snowden Simon // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. – 2006. - № 372. – 20120319.

53. Кизим М.О. Аналіз сировинного потенціалу виробництва моторного палива в Україні та її регіонах / М.О. Кизим, В.Є. Хаустова, В.В. Шпілевський, Д.М. Костенко // *БІЗНЕСІНФОРМ*. – 2022. – №7. – С. 59-81.

54. Padmanabhan S. Energy recovery of waste plastics into diesel fuel with ethanol and ethoxy ethyl acetate additives on circular economy strategy / S. Padmanabhan, K. Giridharan, Balasubramaniam Stalin, Subramanian Kumaran, V. Kavimani, N. Nagaprasad, LetaTesfaye Jule, Ramaswamy Krishnaraj // Scientific Reports. – 2022. – № 12. – 5330.

55. Чернявський А.В. Морське паливо з низьким вмістом сірки, перспективи виробництва в Україні / А.В. Чернявський, А.Б. Григоров // Вуглехімічний журнал. – 2022. – №5-6. – С. 23-28.

56. Syamsiro M. Fuel oil production from Municipal plastic wastes in sequential pyrolysis and catalytic reforming reactors / M. Syamsiro, H. Saptoadi, T. Norsujianto at al. // Energy Proc. – 2014. - №47. – P. 180–188.

57. Чернявський А.В. Визначення полімерної сировини для виробництва моторних палив / А.В. Чернявський, А.Б. Григоров // Матеріали II інтернет-конференції молодих вчених «Перспективи хімії в сучасному світі», Житомир: Видавництво ЖДУ ім. І. Франка, 2022. – 247с. – (С. 84-85).

58. Топільницький П.І. Фізико-хімічні властивості важких нафт Яблунівського родовища з високим вмістом сірки / П.І. Топільницький, В.В. Романчук, Т.В. Ярмола, Д.В. Зінченко // Chemistry, Technology and Application of Substances. – 2020. – Vol. 3. – No. 1. – С. 75-82.

59. ДСТУ 7687:2015 «БЕНЗИНИ АВТОМОБІЛЬНІ ЄВРО. Технічні умови», Київ. – ДП «НДІННП «МАСМА», 2016.– 19с.

60. ДСТУ 7688:2015 «ПАЛИВО ДИЗЕЛЬНЕ ЄВРО. Технічні умови», Київ. – ДП «НДІННП «МАСМА», 2016.– 15с.

61. Корнієнко Б.В. Каталіз низькотемпературного піролізу полімерних відходів / Б.В. Корнієнко, А.П. Ранський, О.С. Худоярова // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2021. – №5. – С. 27-37.

62. Fadillah C. Recent Progress in Low-Cost Catalysts for Pyrolysis of Plastic Waste to Fuels / G. Fadillah, I. Fatimah, I. Sahroni, M. M. Musawwa, T. M. I. Mahlia, O. Muraza // Catalysts. – 2021. – № 11. – 837.

63. Масленнікова Л. Фізико-хімія полімерів / Л. Масленнікова, Ф. Фабуляк, З. Грушак, С. Іванов. – Вид-во.: «НАУ-друк», 2009. – 312с.
64. Скляр А.М. Вступ до хімії полімерів / А.М. Скляр. – Суми : Видавництво СумДПУ ім А.С. Макаренка, 2010. – 80 с.
65. Сирохман І.В. Товарознавство пакувальних матеріалів і тари: Підручник / І. В. Сирохман, В. М. Завгородня та ін. – К. : Центр навчальної літератури, 2005. – 614 с.
66. Глушкова Т.Г. Товари культурно-побутового призначення : підручник / Т.Г. Глушкова. – К. : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2004. – 550 с.
67. Pat. United States US3702886A. Crystalline zeolite zsm-5 and method of preparing the same / Edward M. Fletcher, Jr. Robert Gottschalk. ExxonMobil Oil Corp, 1972. – 9 p.
68. Čejka J. Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects / J. Čejka, H. van Bekkum. Elsevier Science, 2005. – 394 p.
69. Catlow C.R.A. Modelling of structure and reactivity in zeolites / C.R.A. Catlow, R.G. Bell, J.D. Gale, D.W. Lewis // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1995. – Volume 97. – P. 87-100.
70. Grau-Crespo R. A free energy minimisation study of the monoclinic–orthorhombic transition in MFI zeolite / R. Grau-Crespo, E. Acuay, A.R. Ruiz-Salvador // Chemical Communications. – 2002. – Volume 21. – P. 2544–2545.
71. Lermer H. Synthesis and structure refinement of ZSM—5 single crystals/ H. Lermer, M. Draeger, J. Steffen, K.K. Unger // Zeolites. – 1985. - Volume 5. – Issue 3. – P. 131–134.
72. Official site of the company Zeolyst International. ZSM-5. URL: <https://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders/zsm-5.html>
73. Yongli Zhang. Preparation of heterogeneous catalysts based on CWAO technology / Yongli Zhang // Journal of Physics: Conference Series 1549. – 2020. – 032052.

74. Munnik P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts / P. Munnik, P.E. de Jongh, K.P. de Jong. // *Chem. Rev.* – 2015. – Volume 115. – Issue 14. – P. 6687–6718.

75. Mark Weller. *Inorganic chemistry*/ Mark Weller. Oxford University Press; 7th edition, 2018. – 968 p.

76. Shuang Han. Hygroscopicity of organic compounds as a function of organic functionality, water solubility, molecular weight and oxidation level / Shuang Han, Juan Hong and all // *Atmospheric chemistry and physics discussions.* – 2022. – P. 3985–4004.

77. Peiyong Ni. Diffusion and hygroscopicity of particles from diesel and biodiesel combustion in an environmental chamber / Peiyong Ni, Ziheng Zhang, Haiyan Xu, Xiangli Wang, Qi Xia // *Energy Reports.* – 2022. – Volume 8. – P. 8271-8281.

78. Sparkman D.O. *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide* / Sparkman D.O., Penton Z., Kitson F.G. Academic Press, 2011. – 632 p.

79. Jones M. *Gas Chromatography-Mass Spectrometry*/ M. Jones // American Chemical Society. – 2019. URL: <https://www.acs.org/education/whatis-chemistry/landmarks/gas-chromatography-mass-spectrometry.html>

80. Miossec C. Adaptation and validation of QuEChERS method for the simultaneous analysis of priority and emerging pollutants in sediments by gas chromatography—mass spectrometry / C. Miossec, L. Lanceleur, M. Monperrus // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry.* – 2018. – Volume 98. – Issue 8. – P. 695-708.

81. Офіціальний сайт компанії Shimadzu. URL: <http://www.shimadzu.com>.

82. Основи атомної спектрометрії: Hardware. Agilent Technologies, Inc. 2016. URL: <https://www.agilent.com>

83. Resano M. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A

critical review of current possibilities / M. Resano, M.R. Flórez, E. García-Ruiz // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2013. – Volume 88. – P. 85-97.

84. STATISTICA 10. Statistical data analysis. StatSoft, 2011. – 15p. URL: <https://www.statsoft.fr/pdf/STATISTICA%2010%20Features.pdf>

85. Imtiaz A. Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products. / A. Imtiaz, M.I. Khan, H. Khan, M. Ishaq // *International Journal of Green Energy*. – 2014. – № 12(7). – 140303064405005.

86. Harussani M.M. Pyrolysis of polypropylene plastic waste into carbonaceous char: Priority of plastic waste management amidst COVID-19 pandemic/ M.M. Harussani, S.M. Sapuan, R. Umer, A. Khalina, R.A. Ilyas // *Science of The Total Environment*. – 2022. – Volume 803. – 149911.

87. Harmon R.E. Insight into polyethylene and polypropylene pyrolysis: global and mechanistic models / R.E. Harmon, G.S. Bala, L.J. Broadbelt, A.K. Burnham // *Energy Fuels*. – 2021. – Volume 35. – Issue 8. – P. 6765–6775.

88. Bow Y. Pyrolysis of polypropylene plastic waste into liquid fuel / Y. Bow, L. Rusdianasari, L.S. Pujiastuti. // *Earth and Environmental Science*. – 2018. – Volume 347. – 347 012128.

89. Aboulkas A. Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms/ A. Aboulkas, K. El Harfi, A. El Bouadili // *Energy Convers. Manag.* – 2010. – Volume 34751. – P. 1363–1369.

90. Aboulkas A. Pyrolysis kinetics of olive residue/plastic mixtures by non-isothermal thermogravimetry/ A. Aboulkas, K. El Harfi, A. El bouadili, Nadifiyine, M. Benchanaa, A. Mokhlisse // *Fuel Process.* – 2009. – Technol 90. – P. 722–728.

91. Wallis M.D. Thermal degradation of high density polyethylene in a reactive extruder/ M.D. Wallis, S.K. Bhatia // *Polymer Degradation and Stability*. – 2007. – Volume 92. – No. 9. – P. 1721-1729.

92. Vallada D. Thermal pyrolysis of LDPE and LLDPE films in post-consumer packaging. *Revista Eletrônica Em Gestão, Educação E / D. Vallada, C.A.M. Moraes // Tecnologia Ambiental.* – 2022. –№ 24. –e23.
93. Casazza A. Study on the Thermal Decomposition of Plastic Residues / A. Casazza, E. Spennati, A. Converti, G. Busca // *Chemical Engineering Transactions.* – 2019. –Volume 74. – P. 1141-1146
94. Gaurh P. Studies on pyrolysis of plastic wastes polyethylene to valuable hydrocarbons to minimize plastic wastes load to environment / P.Gaurh. H. Pramanik. // *CHEMCON.* –2013. – P. 1-5.
95. Ramli T. Production of liquid fuel from plastic waste using integrated pyrolysis method with refinery distillation bubble cap plate column/ T. Ramli, A.Altway, S. Rachmania, J. Susianto // *Energy Reports.* – 2019. –Volume 5. – P. 70-77.
96. Sun Kai. Selective production of aromatics from waste plastic pyrolysis by using sewage sludge derived char catalyst / K. Sun, N.J. Themelis, A.C. Bourtsalas, Q. Huang // *Catalyst.* – 2020. – Volume 268. – 122038.
97. Yunwu Zheng Lei Tao. Study of the thermal behavior, kinetics, and product characterization of biomass and low-density polyethylene co-pyrolysis by thermogravimetric analysis and pyrolysis-GC/MS / Yunwu Zheng Lei Tao, Xiaoqing Yang, Yuanbo Huang, Can Liu, Zhifeng Zheng. // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* – 2018. –Volume 133. – P. 185-197.
98. Savage P.E. Pyrolysis of Polycyclic Perhydroarenes. 3. 1-n-Decylperhydropyrene and Structure–Reactivity Relations / P.E. Savage, S. Ratz, J. Díaz // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1997. – Volume 36. – No 6. – P. 1965–1972.
99. Pielichowski K. Thermal Degradation of Polymeric Materials / K. Pielichowski, J. Njuguna, T. Majka. Elsevier, 2022. – 378p.
100. Peng Kang. Formation and Emissions of Volatile Organic Compounds from Homo-PP and Co-PP Resins during Manufacturing Process and Accelerated Photoaging Degradation / Peng Kang, Peng Wu, Yan Jin, Shengpeng Shi, Dali

Gao, Guangxin Chen, Qifang Li // *Molecules*. – 2020. – Volume 25. – No 12. – 2761.

101. Wajima T. Oil Production from Polyethylene Plastics by Thermal Pyrolysis Using a Reflux Condenser / T. Wajima, Z. H. Zar, et N. Hideki // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Volume. 1025-1026. – pp. 842-845.

102. Brocksom T.J. The Diels-Alder Reaction: an Update / T.J. Brocksom, J. Nakamura, M.L. Ferreira, U. Brocksom // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 2001. – Vol. 12. – No. 5. – P. 597-622.

103. Manuel Gregoritz. The Diels–Alder reaction: A powerful tool for the design of drug delivery systems and biomaterials / M. Gregoritz, F. P. Brandl // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. – 2015. – Volume 97. – Part B. – P. 438-453.

104. Vermeeren P. Origin of asynchronicity in Diels–Alder reactions / P. Vermeeren, T.A. Hamlin, F.M. Bickelhaupt // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2021. – Volume 23. – No.36. – P. 20095–20106.

105. Jonathan C. Organic chemistry (2nd ed.) / C. Jonathan. Oxford: Oxford University Press, 2012. – 1265p.

106. Dyan O.T. The Diels–Alder Reaction for the Synthesis of Polycyclic Aromatic Compounds / O.T. Dyan, G.I. Borodkin, P.A. Zaikin. // *Eurjoc* –2019. – Volume 2019. – Issue 44. – P. 7271-7306.

107. Cossu S. Unexpected Formation of Dienes in the Diels–Alder Reaction of Exocyclic 1-Bromobutadienes of Polycyclic Hydrocarbons / S. Cossu, G. Cuomo, O. De Lucchi, M. Maggini, G. Valle // *J. Org. Chem.* – 1996. – Volume 61. – Issue 1. – P. 153-158.

108. Tietze L.F. Hetero Diels-Alder reactions in organic chemistry / L.F. Tietze, G. Kettschau. In: Metz P., editor. *Stereoselective Heterocyclic Synthesis*. Springer; Berlin, Heidelberg, 1997. – 120p.

109. Yi Li. Emerging applications of zeolites in catalysis, separation and host–guest assembly / Yi Li, Jihong Yu // *Nature Reviews Materials*. – 2021. – Volume 6. – pp. 1156–1174.

110. Hao Li. Kinetics on 1,3-butadiene dimerization by the cycloaddition reactions in high pressure and high temperature micro-reactor / H. Li, X. Xu, X. Liu, Z. Yao, K. Cao // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Volume 430. – Part 3. – 132980.

111. Apriyanti A.M. Pyrolysis of palm oil using zeolite catalyst and characterization of the boil-oil / A.M. Apriyanti, S. Sunardi, U.T. Santoso. // *Green Processing and Synthesis*. – 2019. –Volume 8. –Issue 1. – P. 649-658.

112. David E. Cr/13X Zeolite and Zn/13X Zeolite Nanocatalysts Used in Pyrolysis of Pretreated Residual Biomass to Produce Bio-Oil with Improved Quality / E. David, A. Armeanu // *Nanomaterials*. – 2022. –Volume 12. – Issue 12. –1960.

113. Eva M. Gallego, Cecilia Paris, Ángel Cantín , Manuel Moliner, Avelino Corma. Conceptual similarities between zeolites and artificial enzymes / // *Chem. Sci*. – 2019. – № 10. – P. 8009-8015.

114. Espeel, P. Zeolite Effects in Organic Catalysis / P. Espeel, R. Parton, H. Toufar, J. Martens, W. Hölderich, P. Jacobs. Springer, Berlin, Heidelberg. 1999. – 564p.

115. Silsby R.I. The dealkylation of alkyl aromatic hydrocarbons I. The kinetics and mechanism of toluene decomposition in the presence of hydrogen / Silsby R.I., Sawyer E.W. // *Journal of Applied Chemistry*. – 2007. – Volume 6. – Issue 8. – P. 347 – 356.

116. Rojo E.A. Dealkylation of isopropylbenzene on «gamma»-irradiated silica-alumina. The effect of various reagents on the active centers and on their yield / E.A. Rojo, R.R. Hentz // *J. Phys. Chem*. – 1972. – Volume 76. – No. 25. – P. 3741-4

117. Nagel H. On-Line Analysis of Individual Aromatic Hydrocarbons in Automotive Exhaust: Dealkylation of the Aromatic Hydrocarbons in the Catalytic Converter/ H. Nagel, R. Frey, C. Hartgerink, H.-E. Rikeit, R.-D. Greiner, C. Klein, U. Boesl // *Journal of fuels and lubricants*. – 1997. – Vol. 106. – Section 4. – P. 451-457.

118. James R. Hanson. The aromatisation of terpenes and steroids by dehydrogenation / James R. Hanson // *Journal of chemical research.* – 2015. – Vol. 39. – P. 127–133.

119. Van Bekkum H. Introduction to Zeolite Science and Practice / H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen // Elsevier. – 2001. – Volume 137. –1062.

120. Kuizhi Chen. Structure and Catalytic Characterization of a Second Framework Al(IV) Site in Zeolite Catalysts Revealed by NMR at 35.2 T. J. / K. Chen, S. Horstmeier, Vy. T. Nguyen, B. Wang, S.P. Crossley, T. Pham, Z. Gan, I. Hung, J.L. White // *Am. Chem. Soc.* – 2020. – № 142(16). – P. 7514-7523.

121. Angela Martins. Zeolites and Related Materials as Catalyst Supports for Hydrocarbon Oxidation Reactions / A. Martins, N. Nunes, A.P. Carvalho, L. Martins. // *Catalysts.* – 2022. – № 12(2). – 154.

122. Victor Márquez, Sippakorn Wannakao, Bunjerd Jongsomjit, Joongjai Panpranot, Piyasan Praserttham. Role of Al in Na-ZSM-5 zeolite structure on catalyst stability in butene cracking reaction. *Scientific Reports.* – 2020. – Volume 10. – 13643.

123. Ganjar Fadillah. Recent Progress in Low-Cost Catalysts for Pyrolysis of Plastic Waste to Fuels / Ganjar Fadillah, Is Fatimah, Imam Sahroni, Muhammad Miqdam Musawwa, Teuku Meurah Indra Mahlia, Oki Muraza // *Catalysts.* – 2021. – № 11. – 837.

124. Xu H. New progress in zeolite synthesis and catalysis/ H. Xu, P. Wu.// *National Science Review.* – 2022. – Volume 9. – Issue 9. – 045.

125. Xinmei Lu. Zeolite-X synthesized from halloysite nanotubes and its application in CO₂ capture / X. Lu, L. Liu, H. Liu, G. Tian, G. Peng, L. Zhuo, Z. Wang. // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* – 2022. – Volume 133. – 104281.

126. Peng P. Strategy towards enhanced performance of zeolite catalysts: Raising effective diffusion coefficient versus reducing diffusion length / P. Peng,

D. Stosic, X.-M. Liu, Z.-F. Yan, S. Mintova // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Volume 385. – 123800.

127. Peng P. Diffusion and catalyst efficiency in hierarchical zeolite catalysts / P Peng, X.-H. Gao, Z.-F. Yan, S. Mintova // *Natl Sci Rev*. 2020. – Volume 7. – No 11. – P. 1726-1742.

128. Poushpi Dwivedi. Non-biodegradable polymeric waste pyrolysis for energy recovery / Poushpi Dwivedi, P.K. Mishra, Manoj Kumar Mondal, Neha Srivastava // *Heliyon*. – 2019. – 5(8). – e02198 .

129. Kumar N.P. Production of Biofuel Compounds from Waste Plastics by Using Catalytic Pyrolysis Process / N.P. Kumar, T. Vinayaka, S. Rajesh, K. Pavan // *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*. – 2018. – Volume 5. – Issue 5. – P. 4234-4237.

130. Rahimi N. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review / N. Rahimi, R. Karimzadeh // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – V. 398. – № 1-2. – P. 1-17.

131. Дикань В.Л. Організація виробництва: Підручник / В.Л. Дикань, В.О. Маслова. – Харків: УкрДАЗТ, 2013. – 422 с.

132. Патент Республика Казахстан. KZA430436, C10G 11/02, B01J 21/02, B01J 21/10, B01J 21/16, B01J 23/02. Катализатор крекинга углеводородного сырья / Шоманова Ж.К.; Шоманов А.С.; Ташмухамбетова Ж.Х.; Егизбаева Р.И.; Сафаров Р.З.; Носенко Ю.Г.; Калиакпаров А.Г. Опублик. 15.10.2015. Бюл. № 10. – 4 с.

133. Patent US5376608, 27.12.1994, Sulfur reduction in FCC gasoline, Wormsbecher R., Kim, G., W. R. Grace & Co.-Conn.

134. Patent GB2345293, 2000, Method for combines FCC and sulfur content reduction, Cheng W., Kim G., Peters A., Zhao X., Assigned to Mo-bil and Grace.

135. Siddiqui M.A.B. Gasoline Sulfur Reduction by Additives: A Review/ M.A.B. Siddiqui, A. M. Aitani // *Petroleum Science and Technology*. – 2007. – V. 25. – № 3. – P. 299-313.

136. Patent US 6482315, 19.11.2002, Gasoline sulfur reduction in fluid catalytic cracking, Roberie T. G., Kumar R., Ziebarth M. S., Cheng W.-C., Zhao X., Bhore N., W.R. Grace & Co.-Conn.

137. Andersson P.O. Cracking catalyst additives for sulfur removal from FCC gasoline/ P.O.F. Andersson, M. Pirjamali, S.G. Järås, M. Boutonnet-Kizling // *Catalysis Today*. – 1999. – V. 53. – № 4. – P. 565-573.

138. Tao Pan. Synthesis and consequence of Zn modified ZSM-5 zeolite supported Ni catalyst for catalytic aromatization of olefin/paraffin / Tao Pan, Sida Ge, Mengnan Yu, Yana Ju, Ran Zhang, Pei Wu, Kuanyu Zhou, Zhijie Wu // *Fuel*. – 2022. – Volume 311. – 122629.

139. Mohammed A. Khelkhal. Thermal Behavior of Heavy Oil Catalytic Pyrolysis and Aquathermolysis / Mohammed A. Khelkhal, Semen E. Lapuk, Aleksey V. Buzyurov, Nikita E. Ignashev, Elvira I. Shmeleva, Irek I. Mukhamatdinov, Alexey V. Vakhin // *Catalysts*. – 2022. – №12. – 449.

140. Chaoyang Deng. Characteristics of Tar Thermal Cracking and Catalytic Conversion during Circulating Fluidized Bed Char Gasification / Chaoyang Deng, Weijian Song, Zhen Chai, Shuai Guo, and Zhiping Zhu // *Energy Fuels*. – 2020. – № 34(1). – pp.142–149.

141. Fumoto E. Production of lighter fuels by cracking petroleum residual oils with steam over zirconia-supporting iron oxide catalysts / E. Fumoto, T. Tago, T. Masuda // *Energy and Fuels*. – 2006. – V. 20. – № 1. – P. 1–6.

142. Kasaikina O.T. Colloidal catalysts on the base of iron(3+) oxides for oxidative treatment of biomass / O.T. Kasaikina, V.I. Lesin, L.M. Pisarenko // *Catalysis for Sustainable Energy*. – 2014. – Vol. 2. – P. 21–27.

143. Чернявський А.В. Використання Fe та Zn при каталітичному піролізі полімерної сировини / А.В. Чернявський, А.Б. Григоров // *Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей VI міжнародної науково-технічної конференції: [Електронний ресурс] / укл. Мірошниченко Д.В. – Харків-Тернопіль: НТУ «ХП», Видавництво «Крок», 2023. – 142 с. – (С. 117-120).*

144. Bond G.C. Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons. Fundamental and Applied Catalysis / G.C. Bond. Springer New York, NY, 2005. – 666 p.

145. Мережко Н.В. Покращення експлуатаційних властивостей дизельних палив добавками різних виробників / Н.В. Мережко, В.В. Ткачук, В.В. Романчук // Вісник ЛТЕУ. Технічні науки. – 2020. – №23. – С. 11-17.

146. Колотілов С.В. Перспективи зниження вмісту платинових металів у каталізаторах гідрування органічних сполук / С.В. Колотілов // Вісник НАН України. – 2023. – № 4. – С. 85-91.

147. Черненко Я.М. Каталізатори та сорбенти : навч. посібник / Я. М. Черненко, М. Д. Волошин, Л. П. Ларичева. – Кам'янське : ДДТУ, 2017. – 317 с

148. Phong D. Tran Novel cobalt/nickel–tungsten-sulfidecatalysts for electrocatalytic hydrogen generation from water / Phong D. Tran, Sing Yang Chiam, Pablo P. Boix, Yi Ren, Stevin S. Pramana, Jennifer Fize, Vincent Artero, James Barber // Energy Environ. Sci. – 2013. – №6. – pp. 2452-2459.

149. Wanqiu Luo. Active Sites on Nickel-Promoted Transition-Metal Sulfides That Catalyze Hydrogenation of Aromatic Compounds / W. Luo, H. Shi, E. Schachtl, O.Y. Gutiérrez, J.A. Lercher // Angewandte Chemie. – 2018. – Volume 57. – Issue 44. – P. 14555-14559.

150. Sheng J. Effects of tungsten on the catalytic activity of Ni–W catalysts for the hydrogenation of aromatic hydrocarbons / J. Sheng, X.Yi, F. Li , W. Fang. // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2010. – Volume 99. – Issue 2. – P. 371–379.

151. Rautanen Petri. Liquid phase hydrogenation of aromatic compounds on nickel catalyst / Rautanen Petri. Industrial chemistry publication series / Helsinki University of Technology, 2002. – 43p.

152. Yanjiao Yi. Unsupported NiMoW sulfide catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene by thermal decomposition of thiosalts / Yanjiao Yi, Bingsen Zhang, Xin Jin, Lei Wang, Christopher T. Williams, Guang Xiong, Dangsheng Su, Changhai Liang //Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2011. – Volume 351. – pp. 120-127e

153. Maab J. Pressurized carbonization of mixed plastics into porous carbon sheets on magnesium oxide / J. Maab, J. Liu, J. Song, T. Tang // RSC Adv. – 2018. – № 8. – P. 2469-2476.

154. Hsien-Cheng Yu. Synthesis and Characterization of Heteromultinuclear Ni/M Clusters (M = Fe, Ru, W) Including a Paramagnetic (NHC)Ni–WCp*(CO)₃ Heterobinuclear Complex / Hsien-Cheng Yu, Joshua Telser, Neal P. Mankad // Organometallics. – 2021. – № 40 (13). – pp. 2123-2132.

155. Морозов Г.В. Господарсько-правові засоби забезпечення якості палива в роздрібній мережі /Г.В. Морозов / /Вісник НУЮА України ім. Ярослава Мудрого». – 2012. – № 4 (11). – С. 128-140.

156. Badia M. The Persistence of Price, Volume, Cost and Productivity Effects: Industry-Level Analysis/ M. Badia, N. Melumad, D. Nissim. Grant ECO2010-19314, 2013. – 33p.

157. Gurtu A. Applied Mathematical Modelling Impact of fuel price and emissions on inventory policies/ A. Gurtu, M.Y. Jaber, C. Searcy // Applied Mathematical Modelling. – 2015. – Volume 39. – Issues 3–4. – P. 1202-1216.

158. Biological risks of aviation fuel supply / I. Shkilniuk, S. Boichenko // Transport 2019. Systems and means of motor transport. Monografia № 19. – Rzeszow (Poland), 2019.– P. 67–74.

159. Fernandes, D.M. Corrosive Character of Moringa Oleifera Lam Biodiesel Exposed to Carbon Steel under Simulated Storage Conditions / D. M. Fernandes, A.L. Squissato, A.F. Lima, E. M. Richter, R.A.A. Munoz // Renew. Energ. – 2019. – № 139. – P. 1263–1271.

160. Petr Straka. A novel method for the separation of high-molecular-weight saturates from paraffinic petroleum based samples /Petr Straka, Daniel Macha, Martin Staš // Organic Geochemistry. – 2019. – Volume 128. – pp. 63-70.

161. Чернявський А.В. Паливо для судноплавства, отримане з вторинної полімерної сировини / А.В. Чернявський, А.Б. Григоров // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2022. - №4. – С. 39-45.

162. Neely B.J. Mutual Solubility Measurements of Hydrocarbon–Water Systems Containing Benzene, Toluene, and 3-Methylpentane / B. J. Neely, J. Wagner, R.L. Robinson, K.A.M. Gasem // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2008. – 53 (1). – P. 165–174.

163. Fazal M.A. Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials / M.A. Fazal, A.S. Haseeb, H.H. Masjuki // *Fuel Process Technol.* – 2010. – №91(10). – P. 1308–1315.

164. Chandran D. Sustainability of water in diesel emulsion fuel: An assessment of its corrosion behaviour towards copper / D. Chandran et al // *Journal of Cleaner Production*. – 2019, – Vol. 220. – P. 1005–1013.

165. Matbouei M. An investigation of the effect of temperature on the oxidation processes of metallic diesel engine fuel system materials and B100 biodiesel from used cooking oil in exposure testing / M. Matbouei, D.P. Weston, L. Xingzhong, S.V. Hainsworth // *Fuel (Lond)*. – 2021 . – Volume 1. – Issues 285. – P. 119063.

166. Schneider D.F. Select the Right Hydrocarbon Molecular Weight Correlation / D.F. Schneider. Chemical Engineer Stratus Engineering, Inc., 1998. – 20p.

167. Amoabeng D. Freezing Curve Measurements For Hydrocarbon Mixtures / D. Amoabeng. Theses. 349, 2014 . – 94p.

168. Kidoguchi Y. Miwa. Effects of fuel cetane number and aromatics on combustion process and emissions of a direct-injection diesel engine / Yoshiyuki Kidoguchi, Changlin Yang, Ryoji Kato, Kei Miwa. // *JSAE Review*. – 2000. – Volume 21. – Issues 4. – P. 469-475.

169. Monahan G.J. Characterizing Ash Properties and Effects on Diesel Particulate Filter Flow Resistance / Monahan. Massachusetts Institute of Technology, 2016. – 99 p.

170. Muhammad Qaiser Shahbaz. Ordered Random Variables: Theory and Application / Muhammad Qaiser Shahbaz, Mohammad Ahsanullah, Saman Hanif Shahbaz, Bander M. Al-Zahrani. Atlantis Press Paris, 2016. – 294 p.

171. Чернявський А.В. Експлуатаційні властивості палива для судноплавства, отриманого з вторинної полімерної сировини / А.В. Чернявський, А.Б. Григоров // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2023. – №1. – С. 33-40.

172. Téré D. Evaporation and Combustion of a Drop of Liquid Fuel-A Review / D. Téré, T. Christian, H. Kayaba, B. Boubou, S. Sayouba at al. // Smart Grid and Renewable Energy. – 2022. – Volume 13. – P. 28-54.

173. Чернявський А.В. Технологія отримання декарбанізованого моторного палива» / А.В. Чернявський, А.Б. Григоров // Матеріали 8-го міжнародного конгресу «Сталий розвиток: захист навколишнього. Середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування.», м. Львів, 2023. – 154 с. – (С. 16).

174. Обладнання для переробки полімерів. Офіційний сайт компанії «STANKIPLAST». URL: <https://stankiplast.com.ua>

175. Безбородов Ю.Н. Резервуари для приёма, хранения и отпуска нефтепродуктов / Ю.Н. Безбородов, В.Г. Шрам, Е.Г. Кравцова и др. – Красноярск.: СФУ, 2015. – 110 с.

176. Григоров А.Б. Зберігання нафти та нафтопродуктів в умовах нафтобаз : навч. посібник / А. Б. Григоров ; Нац. техн. ун-т "Харків. політехн. ін-т". – Харків : Крок, 2022. – 184 с.

177. ВБН В.2.2-58.1-94. Відомчі будівельні норми України. Проектування складів нафти і нафтопродуктів з тиском насичених парів не вище 93,3 кПа. Затверджена наказом Держнафтогазпрому України від 24.12.1999 р. №136. Введено з 01.01. 2000 р.

179. Волошин, М.Д. Устаткування галузі і основи проектування: Підручник/ М.Д. Волошин, А.Б. Шестозуб, В.М. Гуляєв.- Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2004. – 371 с.

179. Цейтлін М.А. Проектування природоохоронних комплексів з використанням САПР : навч. посіб./ М.А. Цейтлін, В.Ф. Райко, М.В. Бойко, О.В. Шестопапов. – Х. : НТУ «ХП», 2013. – 224 с.

180. ДБН В.2.5-56:2014. Системи протипожежного захисту. ВГО «Український союз пожежної та техногенної безпеки», 2015. – 127с.

181. Чернявський А.В. Перспективи отримання компонентів автомобільних бензинів з полімерної сировини / А.В. Чернявський, А.Б. Григоров // Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей V міжнародної науково-технічної конференції: [Електронний ресурс] / укл. Мірошниченко Д.В. – Харків-Тернопіль: НТУ «ХП», Видавництво «Крок», 2022. – 110 с. – (С. 91).

182. Чернявський А.В. Використання вторинних полімерів в виробництві автомобільного бензину / А.В. Чернявський, А.Б. Григоров // Materials of the modern research in world science. Proceedings of the 6th International scientific and practical conference. SPC. – Sci-conf.com.ua. Lviv, Ukraine. 2022. – 1018 с. – (С. 270-273).

183. Чернявський А.В. Полімерні відходи як джерело сировини для виробництва морського палива/ А.В. Чернявський, А.Б. Григоров // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXXI міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2023 / за ред. проф. Сокола Є.І. – Харків: НТУ, 2023. – 1405 с. – (С. 621).

184. Безпека життєдіяльності. Навч. посіб./За редакцією Є.П. Желібо. – К.: Каравела, 2004. – 328с.

185. Мягченко О.П. Безпека життєдіяльності людини та суспільства / О.П. Мягченко. Навч. пос. – К.: Центр учбової літератури, 2010. – 384 с.

186. Petroleum hydrocarbon gases category analysis and hazard characterization. Submitted to the US EPA by The Petroleum HPV Testing Group, 2009. – 145p.

187. NFPA 704 Hazard Diamond Labeling Guide. Access mode: <https://www.bradyid.com/resources/nfpa704-diamond-labeling-guide>

188. Kirsch R.A. NFPA 704, 2022 Edition, Standard System for the Identification of the Hazards of Materials for Emergency Response. National Fire

Protection Association NFPA / R.A. Kirsch, C. Allen, J. Beam, D.L. Bowman // National Fire Protection Association (NFPA), 2021. – 29 p.

189. Гуторова О.О. Менеджмент організації : навч. посібник / О.О. Гуторова. – Х.: Харк. нац. аграр. ун-т. – Х.: ХНАУ, 2017. – 267 с.

190. Кузів М.С. Облік в галузях промисловості : навчальний посібник / М.С. Кузів, Н.П. Михайлишин, Н.В. Гудзь, О.М. Берестецька; [за заг. ред. Н.В. Гудзь]. – Тернопіль : КРОК, 2013. – 316 с.

191. Офіційний сайт компанії «ECOLOС». URL: <https://ecolos.com.ua/price/>

192. Вартість бункерного палива в портах почала зростати. Ukrainian Shipping Magazine 2022 : [Електронний ресурс]. URL: <https://ua.usm.media/vartist-bunkernogo-palyva-v-portah-pochala-zrostaty/>

ДОДАТОК А
ОБСЯГИ СУДНОБУДУВАННЯ В УКРАЇНІ ТА СВІТОВЕ СПОЖИВАННЯ
МОРСЬКОГО ПАЛИВА ЗА ВИДАМИ

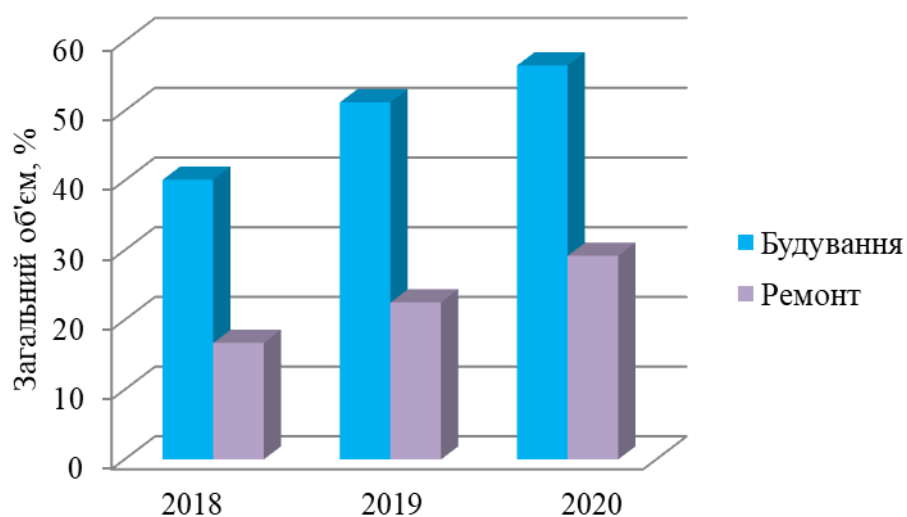


Рисунок А.1 – Загальний об’єм суднобудування та судноремонту в Україні за останні роки

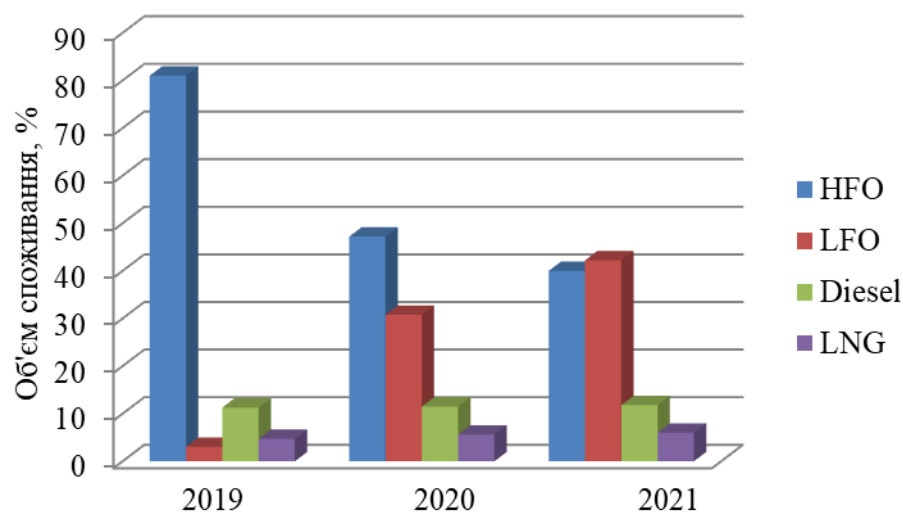


Рисунок А.2 – Світовий об’єм споживання морського палива за видами:
HFO – важке (залишкове) морське паливо; LFO – легке (дистилятне) морське паливо; Diesel – дизельне паливо; LNG – стиснений природний газ

ДОДАТОК Б
СВІТОВЕ СПОЖИВАННЯ ПОЛІМЕРІВ ТА
ЇХ ПОДАЛЬШЕ ВИКОРИСТАННЯ

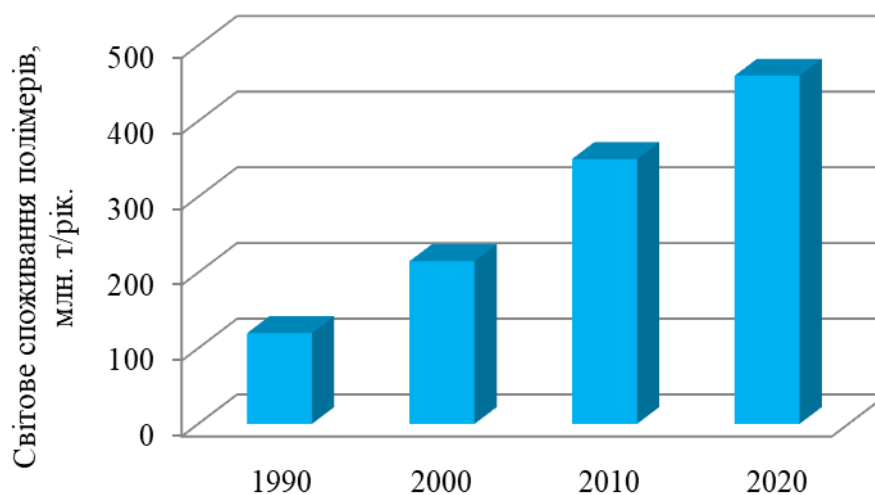


Рисунок Б.1 – Світове споживання полімерів за останні 30 років

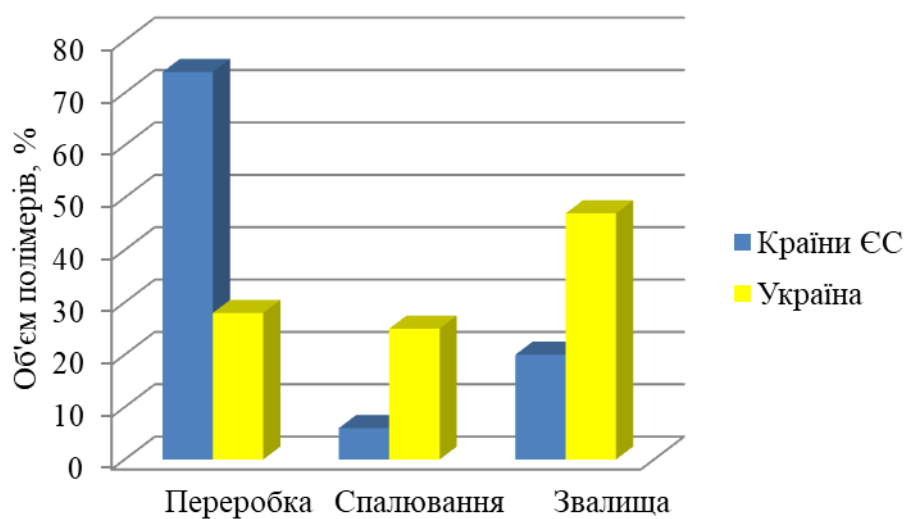


Рисунок Б.2 – Об'єм використання вторинної полімерної сировини в країнах ЄС та в Україні

ДОДАТОК В
СТАТИСТИЧНА ОБРОБКА ОТРИМАНИХ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ
ЗАЛЕЖНОСТЕЙ

Таблиця В.1

Рівняння регресії для отриманих залежностей (HDPE)

№ п/п	Функція	№	Рівняння регресії при $p=0,95$	A, %	r_{xy}	R^2
1.	$t_{сп.} = f(t_{ПК.})$	1	$t_{сп.} = 0,9 \times t_{ПК.} - 106$	0,16	0,9711	0,9977
		2	$t_{сп.} = 0,9 \times t_{ПК.} - 104$	0,18	0,9734	0,9977
		3	$t_{сп.} = 0,9 \times t_{ПК.} - 102$	0,20	0,9656	0,9977
2.	$B = f(t_{ПК.})$	1	$B = -0,25 \times t_{ПК.} + 104$	0,26	-0,9662	0,9843
		2	$B = -0,2875 \times t_{ПК.} + 125$	0,21	-0,9732	0,9812
		3	$B = -0,3125 \times t_{ПК.} + 137$	0,23	-0,9816	0,9867
3.	$\Gamma = f(t_{ПК.})$	1	$\Gamma = 0,0056 \times t_{ПК.}^2 - 2,66 \times t_{ПК.} + 386$	0,14	-0,9854	0,9761
		2	$\Gamma = 0,0037 \times t_{ПК.}^2 - 1,88 \times t_{ПК.} + 290$	0,10	-0,9633	0,9789
		3	$\Gamma = 0,0023 \times t_{ПК.}^2 - 1,18 \times t_{ПК.} + 198$	0,12	-0,98	0,9782
4.	$\rho^{15} = f(t_{ПК.})$	1	$\rho^{15} = 0,575 \times t_{ПК.} + 731,5$	0,34	0,9621	0,9944
		2	$\rho^{15} = 0,4885 \times t_{ПК.} + 737,23$	0,30	0,9742	0,9933
		3	$\rho^{15} = 0,5154 \times t_{ПК.} + 736,69$	0,30	0,9636	0,9958
5.	$v^{40} = f(t_{ПК.})$	1	$v^{40} = -0,0003 \times t_{ПК.}^2 + 0,15 \times t_{ПК.} - 13,9$	0,17	0,9878	0,9836
		2	$v^{40} = -0,0003 \times t_{ПК.}^2 + 0,14 \times t_{ПК.} - 13,5$	0,13	0,9844	0,9904
		3	$v^{40} = -0,0003 \times t_{ПК.}^2 + 0,15 \times t_{ПК.} - 13,7$	0,13	0,9860	0,9911
6.	$t_{заст} = f(t_{ПК.})$	1	$t_{заст} = -0,0015 \times t_{ПК.}^2 + 0,6458 \times t_{ПК.} - 82$	0,19	-0,9901	0,9922
		2	$t_{заст} = -0,0012 \times t_{ПК.}^2 + 0,575 \times t_{ПК.} - 78$	0,17	-0,9924	0,9931
		3	$t_{заст} = -0,0015 \times t_{ПК.}^2 + 0,6458 \times t_{ПК.} - 78$	0,18	-0,9889	0,9899
7.	$t_{пом} = f(t_{ПК.})$	1	$t_{пом} = -0,0012 \times t_{ПК.}^2 + 0,575 \times t_{ПК.} - 71$	0,10	-0,9964	0,9988
		2	$t_{пом} = -0,0012 \times t_{ПК.}^2 + 0,575 \times t_{ПК.} - 73$	0,12	-0,9949	0,9998
		3	$t_{пом} = -0,0015 \times t_{ПК.}^2 + 0,6458 \times t_{ПК.} - 74$	0,10	-0,9958	0,9973

Продовження табл. В.1

8.	ЦІ= f(t _{ПК.})	1	$ЦІ = -0,004 \times t_{ПК.}^2 + 1,7958 \times t_{ПК.} - 161$	0,21	0,9922	0,9954
		2	$ЦІ = -0,0052 \times t_{ПК.}^2 + 2,3208 \times t_{ПК.} - 201$	0,18	0,9938	0,9967
		3	$ЦІ = -0,0052 \times t_{ПК.}^2 + 2,3208 \times t_{ПК.} - 199$	0,20	0,9911	0,9944

Таблиця В.2

Рівняння регресії для отриманих залежностей (РР)

№ п/п	Функція	№	Рівняння регресії при p=0,95	A,%	r _{xy}	R ²
1.	t _{сп.} =f(t _{ПК.})	1	$t_{сп.} = 0,9 \times t_{ПК.} - 104$	0,19	0,9705	0,9964
		2	$t_{сп.} = 0,9 \times t_{ПК.} - 102$	0,26	0,9721	0,9971
		3	$t_{сп.} = 0,9 \times t_{ПК.} - 100$	0,23	0,9649	0,9975
2.	B=f(t _{ПК.})	1	$B = -0,24 \times t_{ПК.} + 102$	0,28	-0,9647	0,9834
		2	$B = -0,2823 \times t_{ПК.} + 123$	0,27	-0,9721	0,9802
		3	$B = -0,3085 \times t_{ПК.} + 134$	0,24	-0,9805	0,9851
3.	Г=f(t _{ПК.})	1	$\Gamma = 0,0062 \times t_{ПК.}^2 - 2,94 \times t_{ПК.} + 394$	0,16	-0,9813	0,9861
		2	$\Gamma = 0,0044 \times t_{ПК.}^2 - 2,02 \times t_{ПК.} + 302$	0,12	-0,9605	0,9889
		3	$\Gamma = 0,0028 \times t_{ПК.}^2 - 1,69 \times t_{ПК.} + 212$	0,14	-0,9834	0,9882
4.	ρ ¹⁵ = f(t _{ПК.})	1	$\rho^{15} = 0,6019 \times t_{ПК.} + 728,96$	0,31	0,9929	0,9963
		2	$\rho^{15} = 0,5231 \times t_{ПК.} + 733,54$	0,29	0,9947	0,9998
		3	$\rho^{15} = 0,5654 \times t_{ПК.} + 730,69$	0,29	0,9940	0,9965
5.	v ⁴⁰ = f(t _{ПК.})	1	$v^{40} = -0,0003 \times t_{ПК.}^2 + 0,153 \times t_{ПК.} - 13,7$	0,11	0,9828	0,9839
		2	$v^{40} = -0,0003 \times t_{ПК.}^2 + 0,132 \times t_{ПК.} - 12,7$	0,14	0,9833	0,9954
		3	$v^{40} = -0,0003 \times t_{ПК.}^2 + 0,139 \times t_{ПК.} - 12,9$	0,12	0,9897	0,9932
6.	t _{заст} = f(t _{ПК.})	1	$t_{заст} = -0,0015 \times t_{ПК.}^2 + 0,6458 \times t_{ПК.} - 85$	0,22	-0,9912	0,9951
		2	$t_{заст} = -0,001 \times t_{ПК.}^2 + 0,5042 \times t_{ПК.} - 76$	0,19	-0,9930	0,9948
		3	$t_{заст} = -0,0015 \times t_{ПК.}^2 + 0,6458 \times t_{ПК.} - 81$	0,23	-0,9916	0,9920

Продовження табл. В.2

7.	$t_{\text{ПОМ}} = f(t_{\text{ПК.}})$	1	$t_{\text{ПОМ}} = -0,0015 \times t_{\text{ПК.}}^2 + 0,6458 \times t_{\text{ПК.}} - 80$	0,14	-0,9967	0,9982
		2	$t_{\text{ПОМ}} = -0,0015 \times t_{\text{ПК.}}^2 + 0,6458 \times t_{\text{ПК.}} - 82$	0,16	-0,9952	0,9990
		3	$t_{\text{ПОМ}} = -0,0015 \times t_{\text{ПК.}}^2 + 0,6458 \times t_{\text{ПК.}} - 78$	0,15	-0,9947	0,9968
8.	$\text{ЦІ} = f(t_{\text{ПК.}})$	1	$\text{ЦІ} = -0,0044 \times t_{\text{ПК.}}^2 + 1,9375 \times t_{\text{ПК.}} - 175$	0,20	0,9919	0,9971
		2	$\text{ЦІ} = -0,0052 \times t_{\text{ПК.}}^2 + 2,3208 \times t_{\text{ПК.}} - 203$	0,17	0,9925	0,9975
		3	$\text{ЦІ} = -0,0052 \times t_{\text{ПК.}}^2 + 2,3208 \times t_{\text{ПК.}} - 201$	0,15	0,9916	0,9949

ДОДАТОК Г

АКТИ ВПРОВАДЖЕННЯ



ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи
НТУ «ХПІ»
Андрій МАРЧЕНКО
2023 р.

АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня
доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія аспіранта
кафедри «Технологій переробки нафти, газу та твердого палива» Національного
технічного університету «Харківський політехнічний інститут»
Чернявського Андрія Володимировича
в навчальному процесі

Дисертаційна робота Чернявського А.В. «Термо-каталітична переробка вторинної полімерної сировини в паливо для судноплавства» присвячена вирішенню важливої науково-практичної задачі, що полягає в виробництві морських палив, які за рівнем фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей відповідають вимогам стандарту ISO 8217:2017, шляхом каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини.

Важливе практичне значення, особливо в умовах жорсткого дефіциту вуглеводневої сировини, має запропонована Чернявським А.В. термо-каталітична переробка вторинної полімерної сировини в паливо для судноплавства. Запропонована технологія представляє собою двохстадійний каталітичний піроліз вторинної полімерної сировини, який поєднує в себе власне процес каталітичного піролізу ($t=450-470$ °C, $P=0,8-1,0$ МПа, каталізатор Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5) та гідрування ($t=300-320$ °C, $P=0,3-0,5$ МПа, каталізатор Ni-H-ZSM-5) отриманих продуктів, і дозволяє отримати морське паливо (фракцію 180-360(380) °C) з низьким вмістом сірки ($S < 0,1$ %).

Теоретичні положення дисертаційної роботи Чернявським А.В. висвітлені у публікаціях і доповідях на науково-практичних конференціях міжнародного та всеукраїнського рівня, а також використовувались під час організації різних видів науково-дослідної роботи студентів кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Практичні результати дисертаційної роботи використанні у навчальних матеріалах дисциплін «Альтернативні види палива», «Рециклінг та енергозбереження в галузі».

Впровадження результатів дисертаційної роботи Чернявського А.В. «Термо-каталітична переробка вторинної полімерної сировини в паливо для судноплавства» в навчальний процес на кафедрі «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», сприяло розширенню та поглибленню знань майбутніх фахівців.

Завідувач кафедри технологій
переробки нафти, газу та
твердого палива

проф. Денис МІРОШНИЧЕНКО

ЗАТВЕРДЖУЮ



Директор ТОВ «Укрчем»,

м. Рені, Одеської області

Склярова О.М.

«15» березня 2023 р.

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи

Ми, представники ТОВ «Укрчем, м. Рені, Одеської області, цим актом підтверджуємо, що результати, отримані аспірантом кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива Національного технічного університету «Харківського політехнічного інституту» Чернявським А.В. при виконанні дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня доктора філософії (PhD) за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія», впроваджені на даному підприємстві.

Аспірантом Чернявським А.В. було запропоновано технологію виробництва морського палива марок DMA, DFA та DMZ, DFZ, шляхом каталітичного піролізу вторинної поліолефінової сировини (HDPE та PP) на установці двоуреакторного типу. В першому реакторі розташувалася суміш 1:1 цеолітвмісних каталізаторів Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, в другому – каталізатор Ni-H-ZSM-5, що дозволило, при порівняно низьких температурах (450-470 °C), отримувати частково декарбанізоване (H:C=1,68÷1,69) та деароматизоване (вміст ароматичних сполук в межах 12÷13 %) морське паливо.

Очікуваний річний економічний ефект від впровадження результатів дисертаційної роботи Чернявського А.В. в технологічний процес, а саме технології виробництва морського палива шляхом каталітичного піролізу полімерної сировини, за підрахунками підприємства, складає 2 186,3 грн/т.

Головний інженер

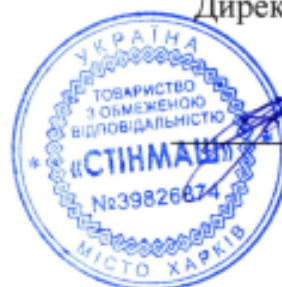
(підпис)

Крицький В.Г.

(ПІБ)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ «СТІНМАШ»



О.Ю. Григор'єва

«15» березня 2023р.

АКТ**впровадження результатів дисертаційної роботи**

Ми, представники ТОВ «СТІНМАШ» м. Харків, вул. Букова, 36 цим актом підтверджуємо, що результати, отримані аспірантом кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива Національного технічного університету «Харківського політехнічного інституту» Чернявським Андрієм Володимировичем при виконанні дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня доктора філософії (PhD) за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія», впроваджені на даному підприємстві.

Запропонована Чернявським Андрієм Володимировичем двохстадійна технологія виробництва морських палив (MGO) за рахунок залучення в якості сировини процесу, твердих побутових відходів – виробів з поліетилену високої густини (HDPE) та поліпропілену (PP), дозволяє отримувати палива з високим рівнем фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей (цетановий індекс – 45-50 од., кінематична в'язкість при 40 °C – 2,8-3,1 мм²/с, кислотне число – 0,15 мг КОН/100 г, зольність – 0,006 %, коксівність 10 % залишку – 0,13%). Така технологія, з одного боку, значно підвищує ефективність процесу піролізу у порівнянні з промисловою технологією, з іншого – дозволяє корегувати процес в напрямку отримання кінцевого продукту рівня якості, який відповідає вимогам до MGO, представленим в ISO 8217:2017.

Головний технолог

Карпенко К.Ф.

ДОДАТОК Д
СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА

– наукові статті, опубліковані у наукових виданнях, включених на дату опублікування до переліку наукових фахових видань України:

1. Чернявський А.В., Григоров А.Б. (2022) Паливо для судноплавства, отримане з вторинної полімерної сировини. *Інтегровані технології та енергозбереження*, №4, с. 39-45. URL: <http://ite.khpi.edu.ua/article/view/272042>

2. Чернявський А.В., Григоров А.Б. (2022) Морське паливо з низьким вмістом сірки, перспективи виробництва в Україні. *Вуглехімічний журнал*, №5-6, с. 23-28. URL: https://www.ukhin.org.ua/images/annotation/2022/6/2022-6-ukr_4.pdf

3. Чернявський А.В., Григоров А.Б. (2023) Диверсифікація джерел вуглеводневої сировини для виробництва моторних палив в Україні. *Вуглехімічний журнал*, №1, с. 24-32. URL: https://www.ukhin.org.ua/images/annotation/2023/1/2023-1-ukr_5.pdf

4. Чернявський А.В., Григоров А.Б. (2023) Експлуатаційні властивості палива для судноплавства, отриманого з вторинної полімерної сировини *Інтегровані технології та енергозбереження*, №1, с. 33-40. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/af84d73c-ea20-44b2-b699-e6ba81ea0374/content>

– опубліковані праці апробаційного характеру::

5. Бузан А.К., Бешимов М., Розмаммедов А., Чернявський А.В., Григоров А.Б. Пути переработки кислого гудрона. «Молодий науковець - 2018». Матеріали IV всеукраїнської наукової конференції студентів (з міжнародною участю), (2018, м. Дніпро). Дніпро: ТОВ «Роял Принт». С. 250-255.

URL: http://globalnauka.com/download/Zbirnik_Naukova_Ukrayina4.pdf

6. Чернявський А.В., Григоров А.Б. Перспективи отримання компонентів автомобільних бензинів з полімерної сировини. *Сучасні*

технології переробки паливних копалин. Матеріали V міжнародної науково-технічної конференції, (2022, м. Харків). Харків-Тернопіль: НТУ «ХПІ», Видавництво «Крок». С. 91. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/9e0d766f-8559-49f6-8737-3c3f9804e7b6/content>

7. Чернявський А.В., Григоров А.Б. Використання полімерної сировини при виробництві моторних палив. *Авіація, промисловість, суспільство*. Матеріали III міжнародної науково-практичної конференції, (2022, м. Кременчук). Кременчук. С. 383-384. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/3fb4a0b7-dc6d-49a5-ad51-51f7b79c18a6/content>

8. Чернявський А.В., Григоров А.Б. Використання вторинних полімерів в виробництві автомобільного бензину. *Materials of the modern research in world science*. Proceedings of the 6th International scientific and practical conference. SPC. (2022, Lviv), С. 270-273. URL: <https://sci-conf.com.ua/wp-content/uploads/2022/09/MODERN-RESEARCH-IN-WORLD-SCIENCE-4-6.09.2022.pdf>

9. Чернявський А.В., Григоров А.Б. Визначення полімерної сировини для виробництва моторних палив. *Перспективи хімії в сучасному світі*. Матеріали II інтернет-конференції молодих вчених, (2022, м. Житомир). Житомир: Видавництво ЖДУ ім. І. Франка. С. 84-85. URL: <http://eprints.zu.edu.ua/34981/1/36.pdf>

10. Чернявський А.В., Григоров А.Б. Використання альтернативної сировини для виробництва морського палива. *Теоретичні та практичні дослідження молодих вчених*. Матеріали XVI міжнародної науково-практичної конференції магістрантів та аспірантів, (2022, м. Харків). Харків : НТУ «ХПІ». С. 301. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/62846>

11. Чернявський А.В., Григоров А.Б. Отримання морських палив каталітичним піролізом вторинної полімерної сировини. *Автоматизація,*

електроніка, інформаційно-вимірювальні технології: освіта, наука, практика. Матеріали IV міжнародної науково-технічної конференції, (2022, м. Харків). Харків: НТУ «ХПІ». С. 170-171. URL:

<https://repository.kpi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/da7ac416-d9bf-45fd-98c4-ca28bfed8d98/content>

12. Чернявський А.В., Григоров А.Б. Технологічна переробка відпрацьованих полімерних виробів. *Майбутній науковець – 2022*. Матеріали XIII всеукраїнської науково-практичної конференції, (2022, м. Київ). Київ. С. 17. URL: https://filelibsnu.at.ua/conference/majbutnij_naukovec_2022.pdf

13. Чернявський А.В., Григоров А.Б. Технологія отримання декарбанізованого моторного палива. *Сталий розвиток: захист навколишнього. Середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування*. Матеріали 8-го міжнародного конгресу, (2023, м. Львів). Львів. С. 16.

URL:

https://science.lpnu.ua/sites/default/files/attachments/2023/feb/29834/zbirnykviiim_izhnarodnyumolodizhnyukongres02-03032023.pdf

14. Чернявський А.В., Григоров А.Б. Використання Fe та Zn при каталітичному піролізі полімерної сировини. *Сучасні технології переробки паливних копалин*. Тези доповідей VI міжнародної науково-технічної конференції, (2023, м. Харків). Харків-Тернопіль: НТУ «ХПІ», Видавництво «Крок», 2023. С. 117-120. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/64991>

15. Чернявський А.В., Григоров А.Б. Полімерні відходи як джерело сировини для виробництва морського палива. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*. Тези доповідей XXXI міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2023, (2023, м. Харків). Харків: НТУ. С. 621. URL: https://science.kpi.kharkov.ua/wp-content/uploads/2023/05/Zbirnik-tez-MicroCAD-2023-new_compressed-1.pdf