

УДК 66.092-977:66.092.097:66.092.1:691.175.2:691.175.5/.8:691.175.743

## ПИРОЛИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА: ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА И СОСТАВ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ (обзор)

© Е. М. Захарян<sup>1</sup>, А. Л. Максимов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1  
E-mail: Zakharyan@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 12 декабря 2023 г.  
После доработки 29 декабря 2023 г.  
Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

*Необходимость переработки полиэтилентерефталата связана с формированием значительных объемов его отходов, которые следует перерабатывать и утилизировать, в связи с ростом производства полимера и потребления изделий из него, используемого в легкой, химической, медицинской промышленности, в машино- и приборостроении. Основная доля процессов переработки полиэтилентерефталата приходится на химические методы, посредством которых получают различные мономеры, очистка и модификация которых позволяет получать ценное нефтехимическое сырье. В обзоре описаны принципы и механизмы разложения полиэтилентерефталата в процессе пиролиза. Рассмотрено влияние скорости нагрева в процессе пиролиза (быстрый, медленный), вида сырья (чистый полимер, отходы полимера), добавок (модификаторы, стабилизаторы, антипирены), вида реактора в процессе (горизонтальный, вертикальный, реактор с неподвижным слоем, реактор с псевдооживленным слоем, реактор с коническим носиком, вращающийся дуговой плазменный реактор постоянного тока), а также влияние условий переработки, таких как температура, количество сырья, давление, атмосфера и присутствие катализатора, на количественный и качественный состав образующихся в газовой фракции, пиролизном масле и полукоксе кислородсодержащих соединений. Показано влияние добавок различных полимеров в смеси с полиэтилентерефталатом на образование продуктов (газовой фракции, пиролизного масла и полукокса), добавок растительной биомассы и пищевых отходов. Рассмотрено воздействие микроволнового излучения на процесс пиролиза полиэтилентерефталата.*

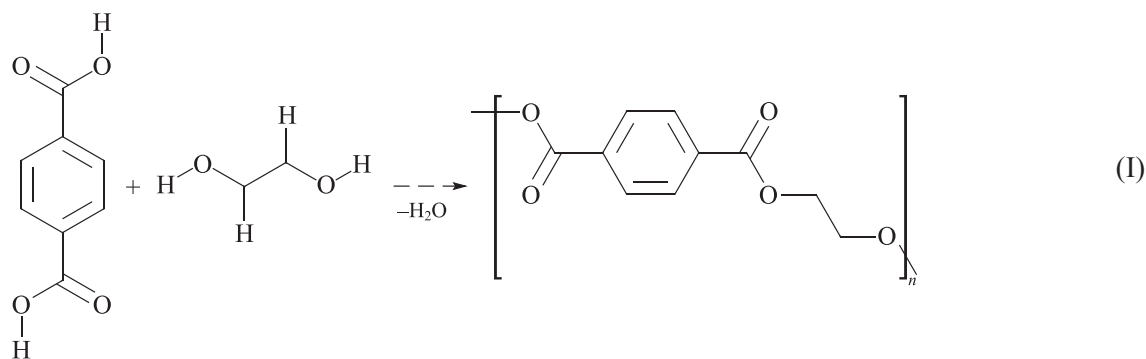
Ключевые слова: ПЭТ; полиэтилентерефталат; отходы; переработка; мгновенный пиролиз; быстрый пиролиз; медленный пиролиз; каталитический пиролиз; термическое разложение; кислородорганические соединения; бензойная кислота

DOI: 10.31857/S0044461823120010; EDN: AQEEWU

### Введение

Полиэтилентерефталаты образуются в результате реакции этерификации между терефталевой кислотой и этиленгликолем и реакции *транс*-этерификации

между диметилтерефталатом и этиленгликолем (I). Впервые полиэтилентерефталат был синтезирован в 1949 г. и запатентован в 1951 г. J. R. Whinfield и J. T. Dixon [1]. Полиэтилентерефталат принадлежит к числу ароматических полиэфиров, обладающих



высокой стойкостью к органическим растворителям и окислению, высокой механической прочностью, низким коэффициентом трения и гигроскопичности, устойчивостью к многократным деформациям при растяжении и сгибе, термостабильностью, долговечностью и т. д.<sup>1</sup>

Полиэтилентерефталат является четвертым по объему мирового производства полимеров [2]. В 2022 г. мощности по его производству составили 81 млн т, из которых 53 млн т — полиэтилентерефталатное волокно и 28 млн т — полиэтилентерефталатные смолы.<sup>2</sup> Основные производители данного полимера: Indorama Ventures, Alpek, Zhejiang Tongkun Group, Xin Feng Ming Group, Hengyi Petrochemical, Jiangsu Sanfangxiang Industrial Group, Zhejiang Wankai New Material, Far Eastern Group, Reliance Industries, JBF Industries, Nan Ya Plastics, SASA Polyester Sanayi и Lotte Corporation. Главным потребителем как волокон, так и смол является Азиатско-Тихоокеанский регион (преимущественно Китай и Индия), на долю которого приходится более 90% поставок полимера.<sup>3</sup> В России полиэтилентерефталат производят на 4 площадках: АО «СИБУР-ПЭТФ» (мощность 75 тыс. т/год), АО «ПОЛИЭФ» (мощность 210 тыс. т/год), АО «Экопэт» (мощность 240 тыс. т/год) и АО «Завод новых полимеров «Сенеж» (мощность 130 тыс. т/год).<sup>4</sup> С 2010 по 2022 г. производительная мощность полимера в России выросла в 2 раза и достигла 600 тыс. т, при этом ежегодно в пределах 100–200 тыс. т полимера импортируется извне.<sup>5</sup> В 2023 г. планируется

ввести пятую площадку по производству полимера в России мощностью до 300 тыс./год.<sup>6</sup>

Увеличение производства полиэтилентерефталата приводит к росту количества его отходов, при этом он является самым перерабатываемым пластиком: уровень переработки полиэтилентерефталата, а именно пластиковых бутылок из него, в 2018 г. в Норвегии составил 97, в Японии — 84.4, в Швеции — 84, в Индии — 80, в странах Евросоюза — 58.2, в США — 28.9%.<sup>7</sup> В настоящее время лишь около 10% мирового пластика перерабатывают, 20% подвергают рекуперации энергии, а оставшуюся часть вывозят на свалки.<sup>8</sup> Как и многие виды полимерных отходов, в том числе изделия из поливинилхлорида [3, 4], вулканизированного каучука [5], полиуретана [6], полиамида [7], отходы полиэтилентерефталата сортируют и измельчают с целью дальнейшего использования в качестве наполнителя для новых смесей (механический подход к утилизации) и подвергают процессам метанолиза (взаимодействие с метанолом с образованием диметилтерефталата) [8], гликолиза (взаимодействие с этиленгликолем с образованием бисгидроэтилтерефталата) [9], гидролиза (взаимодействие с кислотами с выделением терефталевой кислоты) [10], омыления (взаимодействие со щелочами) [11], пиролиза [12] и газификации [13] (химический подход к утилизации) с целью получения ценного нефтехимического сырья [14–16]. Непригодные для переработки (из-за загрязненности или большого числа циклов использования)

<sup>1</sup> PET plastic — Polyethylene terephthalate. <https://www.ensingerplastics.com/en/thermoplastic-materials/pet-polyester>

<sup>2</sup> Global polyethylene terephthalate (PET) market demand and forecast analysis, 2016–2032. <https://prismaneconsulting.com/report-details/global-polyethylene-terephthalate-pet-market-study-report-2016-2032>

<sup>3</sup> Там же.

<sup>4</sup> ПЭТ на российском рынке: мало и дорого. <https://glycols.ru/2022/05/05/peht-v-rossii/> 05.05.2022

<sup>5</sup> Там же.

<sup>6</sup> Титан-полимер. <https://titan-group.ru/factory/titan-polymer/#slide4>

<sup>7</sup> Tiseo I. PET plastic bottle recycling rates in select countries as of 2018\*. <https://www.statista.com/statistics/1166550/plastic-bottle-recycling-rates-in-select-countries/> 06.02.2023

<sup>8</sup> Herweg O., Popa D. Increasing volumes and attractive margins for plastic recyclates create new business opportunities for the sector. <https://www.rolandberger.com/en/Insights/Publications/Plastic-recycling-Exploiting-the-new-gold.html> 15.03.2023

отходы полиэтилентерефталата могут быть утилизированы на мусоросжигательных заводах с целью получения энергии.

Цель работы — анализ данных литературы, касающейся термической переработки полиэтилентерефталата, как чистого и коммерческого полимера с различными добавками (стабилизаторы, модификаторы, антипирены), так и отходов полимеров для выявления основных механизмов химического превращения этого соединения в процессах низкотемпературной термообработки и пиролиза, а также в присутствии различных катализаторов.

**Общие положения о механизме разложения полиэтилентерефталата**

Термическое разложение полиэтилентерефталата в инертной атмосфере начинается с незначительной по-

тери массы (3–5%) при 177–227°C [17]. Повышение температуры до 380–470°C приводит к основному снижению массы с пиковой температурой разложения, равной 380–427°C [18, 19], с образованием до 15 мас% полукокса [17, 20], который в свою очередь продолжает далее разлагаться с незначительной потерей массы при температуре выше 500°C (рис. 1). С увеличением скорости нагрева повышается температура начала и пиковая температура разложения полиэтилентерефталата (табл. 1) [12, 21].

Разложение полиэтилентерефталата протекает по двум путям [22, 23]:

1)  $\beta$ -цис-элиминирование, при котором образуется шестичленное кольцо с карбонильной группой вследствие вращения метиленовой группы полимера с выделением циклических олигомеров и олигомеров с открытой цепью с концевыми двойной и карбоксильной связью (например, винилбензоат) (II) [22];

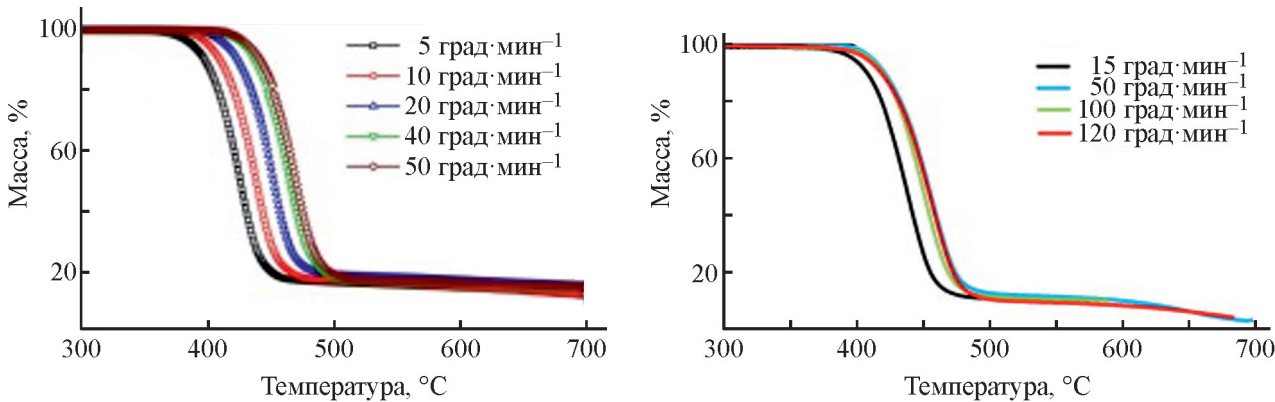


Рис. 1. Термогравиметрические кривые разложения полиэтилентерефталата при скорости нагрева 5–50 [21]<sup>1</sup> и 15–120 град·мин<sup>–1</sup> [12]<sup>2</sup>.

**Таблица 1**

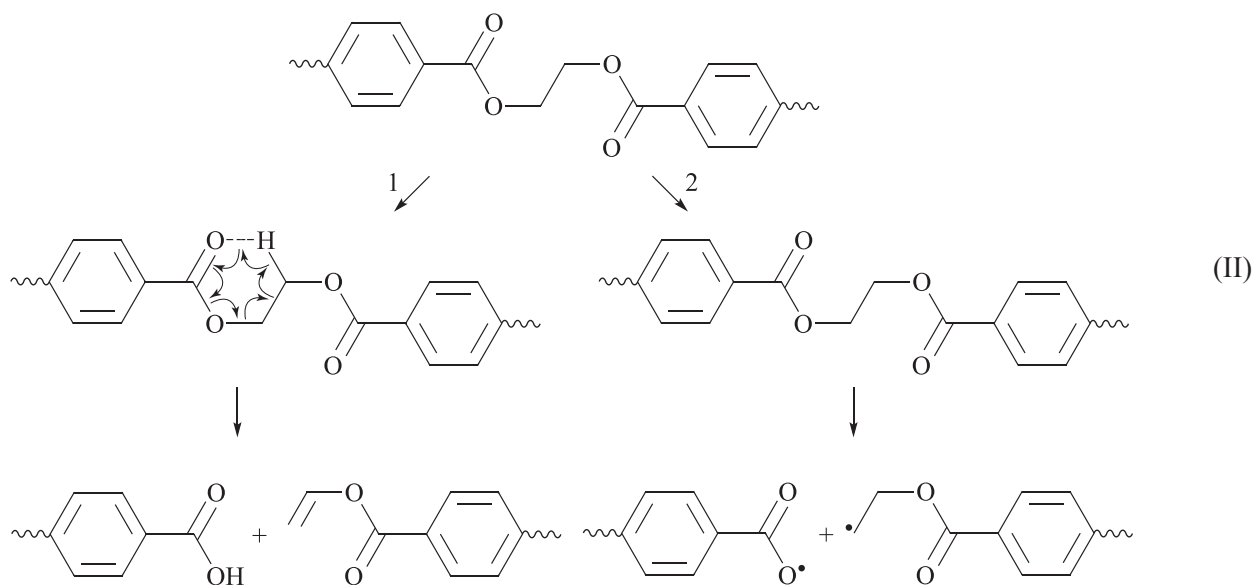
Данные термогравиметрического разложения полиэтилентерефталата в N<sub>2</sub> при различных скоростях нагрева

| Скорость нагрева, град·мин <sup>–1</sup> | Начальная температура разложения, °C | Пиковая температура разложения, °C | Масса полукокса, % | Литературный источник |
|------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| 5                                        | 385                                  | 427                                | 11.52              | [21]                  |
| 10                                       | 398                                  | 438                                | 11.89              | [21]                  |
| 20                                       | 408                                  | 448                                | 14.75              | [21]                  |
| 40                                       | 417                                  | 465                                | 14.03              | [21]                  |
| 50                                       | 427                                  | 470                                | 14.2               | [21]                  |
| 100                                      | —                                    | 450                                | —                  | [12]                  |
| 120                                      | —                                    | 470                                | —                  | [12]                  |

Примечание. «—» — нет данных.

<sup>1</sup> Рисунок заимствован авторами из источника литературы [21] с разрешения © Elsevier. 16.04.2024.

<sup>2</sup> Рисунок заимствован авторами из источника литературы [12] с разрешения © Elsevier. 16.04.2024.



2) гомолитическая реакция расщепления алифатической цепи, сопровождающаяся образованием свободных радикалов (II) [22, 23].

Источниками углеводородов в полимере являются этиленгликолевая группа  $-\text{C}_2\text{H}_4-$ , из которой образуются алифатические соединения (метан, этан, этилен), и ароматическое кольцо терефталевой кислоты (бензол, толуол, бифенил, нафталин и их производные).

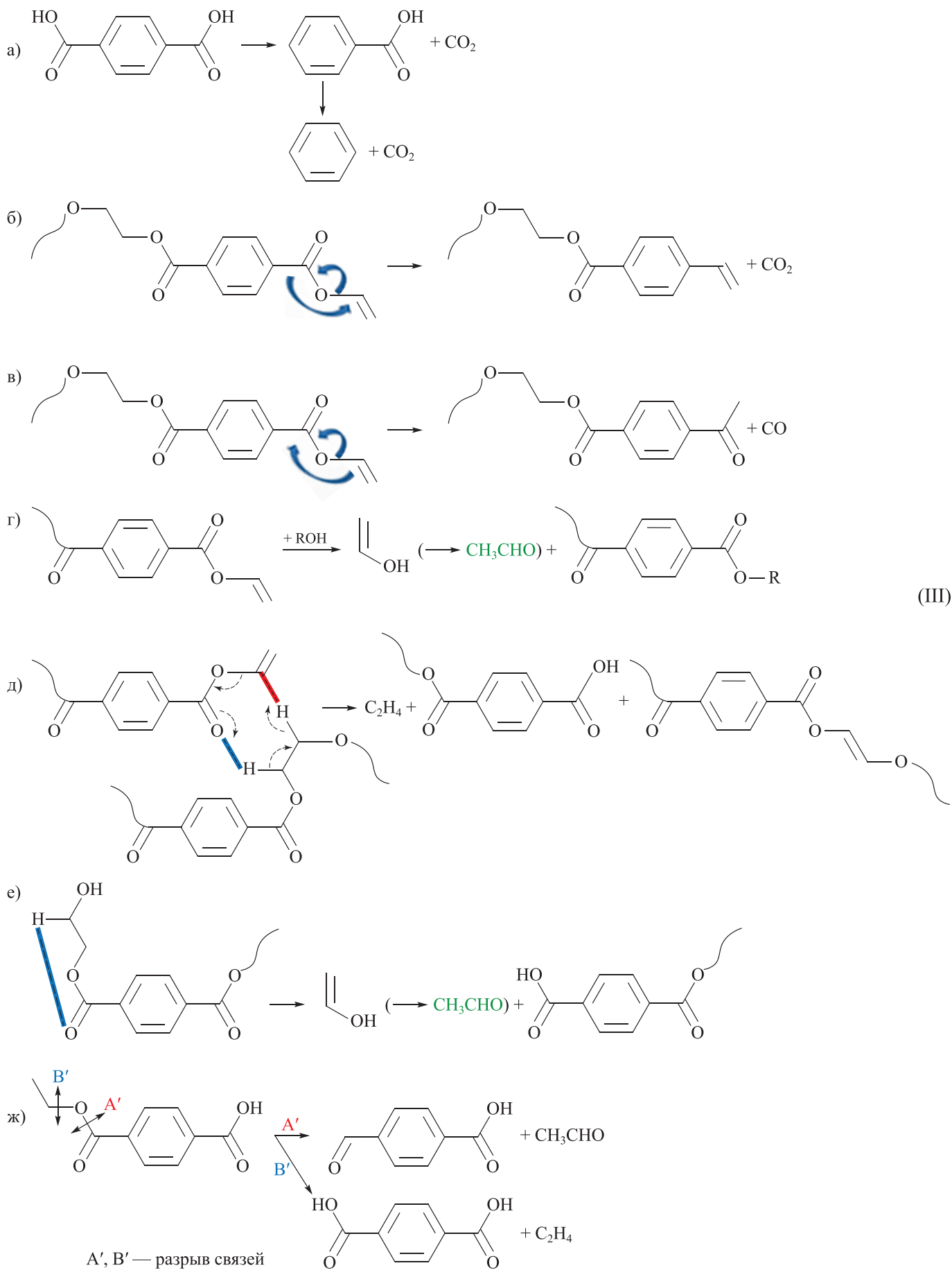
Образование  $\text{CO}_2$ , согласно представленному в [24] механизму разложения полиэтилентерефталата (III), помимо декарбосилирования бензойной и терефталевой кислоты (а) происходит при разложении концевой винильной группы через согласованное циклическое переходное состояние (б) с выделением 4-винилбензойной кислоты, а образование  $\text{CO}$  сопровождается выделением *para*-ацетилбензойной кислоты (в). Концевая винильная группа подвергается переэтерификации (г) с образованием ацетальдегида (перегруппировка винилового спирта) и моноэтилтерефталата и внутримолекулярной реакции в полиэтилентерефталате с образованием этилена (д) и моновинилтерефталата. Ацетальдегид может быть получен и в результате других реакций, например, через шестичленное переходное состояние концевых гидроксильных групп (е) и путем разложения моноэтилтерефталата (ж).

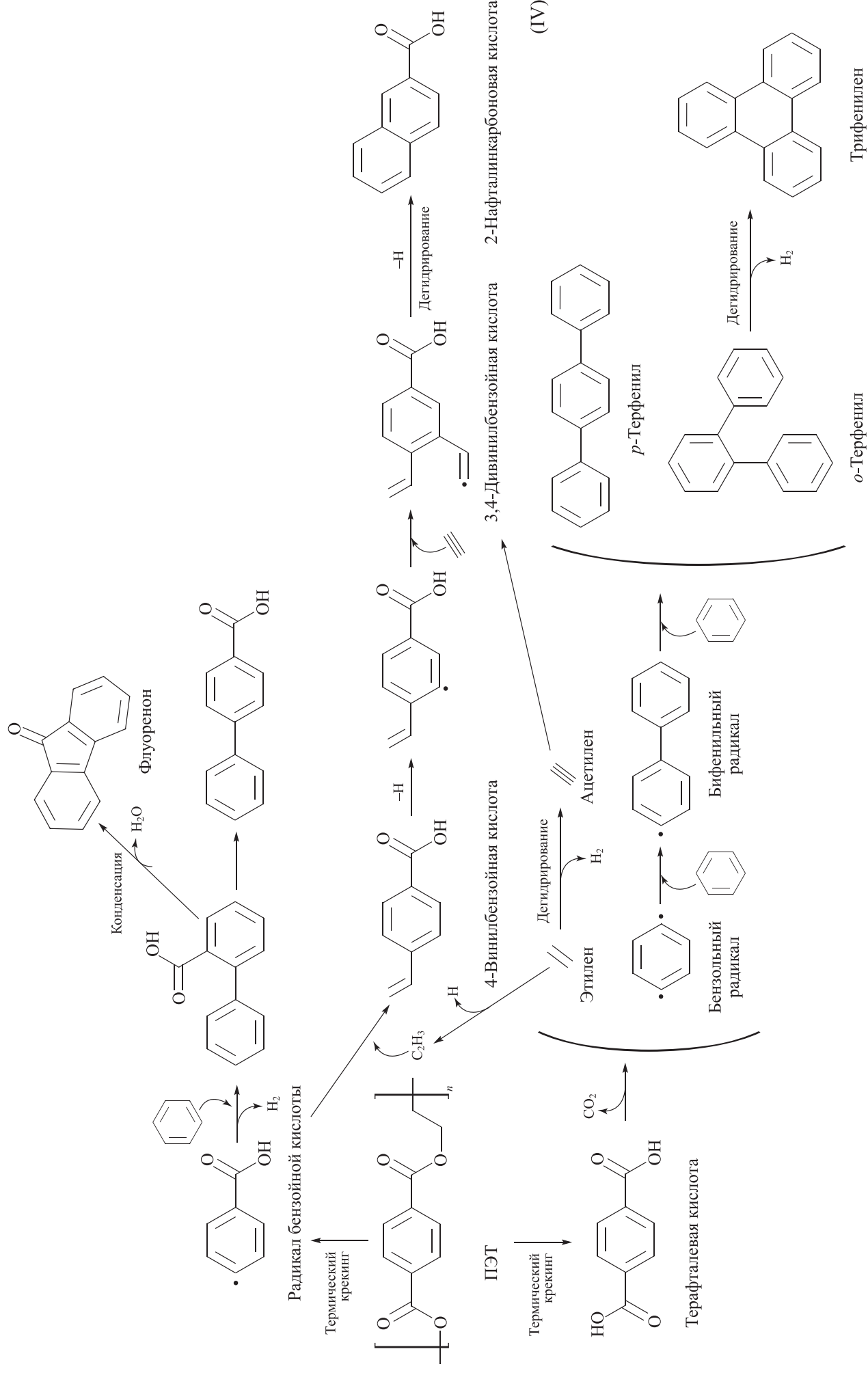
Термическое разложение полиэтилентерефталата при повышенных температурах ( $900^\circ\text{C}$ ) приводит к образованию бензойной кислоты и бензойного радикала [25], а также терефталевой кислоты, которая подвергается крекингу до бензола и его радикалов, этилена и  $\text{CO}_2$  (IV) [26]. При гомолитическом отще-

плении карбоксильной связи в терефталевой кислоте образуются радикалы бензола [27], взаимодействие которых приводит к формированию бифенила и бифенильного радикала, *para*- и *орто*-терфенила, который дегидрируется до трифенилена. Полученный этилен дегидрируется до ацетилена, который, в свою очередь, взаимодействуя с бензойной кислотой, преобразуется в 4-винил- и 3,4-дивинилбензойную кислоты, циклизация и дегидрирование последней приводит к выделению 2-нафталинкарбоновой кислоты [28]. Путем взаимодействия радикала бензойной кислоты с бензолом и последующего дегидрирования получают бифенил-2-карбоновую кислоту, конденсация которой приводит к выделению флуоренона [27–29].

Таким образом, полученные продукты разложения полимера разделяют на газовую фракцию, содержащую в основном ацетальдегид,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и ароматические бензол и толуол [27], воскообразный продукт, состоящий из бензойной и терефталевой кислот, моновинилтерефталата, дивинилтерефталата и винилбензоата [30], и углеродистый порошок — смесь сажи [31] и полициклических ароматических углеводородов [32].

При низких температурах ( $280\text{--}306^\circ\text{C}$ ) разложения полиэтилентерефталата образуется ацетальдегид (III) [24, 33, 34], выделение  $\text{CO}_2$  начинается при  $344^\circ\text{C}$ ; затем образуются  $\text{CO}$  и этилен (при  $373^\circ\text{C}$ ) и бензол (выше  $384^\circ\text{C}$ ). Температура максимального образования  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  составляет  $431$  и  $444^\circ\text{C}$ . Увеличение количества полученного этилена при  $430^\circ\text{C}$  обусловлено оптимальной температурой разложения концевых виниловых связей.





### Термическое разложение чистого полиэтилентерефталата в инертной среде

*Медленный пиролиз.* Исследование протекания процесса медленного пиролиза полиэтилентерефталата при различных температурах в трубчатом горизонтальном реакторе [24] показало, что с повышением температуры до 480°C растет доля ацетальдегида, СО, СО<sub>2</sub>, бензола, бензойной кислоты и ее алкилированных производных, а также увеличивается количество полициклических ароматических углеводородов, таких как бифенил и терфенил (табл. 2). В составе воскоподобной фракции (около 35%) были обнаружены различные карбоновые кислоты и сложные эфиры, а твердой остаток содержал в основном терефталевую кислоту и тяжелые углеводороды.

Повышение температуры процесса до 700°C в горизонтальном реакторе приводило к росту выхода газовой фракции, содержащей ацетальдегид, СО, СО<sub>2</sub>, С<sub>6–8</sub> (бензол, толуол, стирол, этилбензол), СН<sub>4</sub> и С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>, доля последних двух компонентов достигала до 40 мас% от фракции, и большему образованию полициклических ароматических

углеводородов и кислот (бензойная, 4-метил-, 4-этил-, 4-ацетилбензойная кислоты) в пиролизном масле [35]. Среди полициклических ароматических углеводородов были обнаружены нафталин, 2-фенилнафталин, бифенил, ацетофенон, 1-фенил-1,2-пропандион, 4-метил-1,1'-бифенил, трифенилен, *мета*- и *пара*-терфенил, 1,1':3',1'':4'',1'''-терфенил, 3'-метил-1,1':4',1''-терфенил, антрацен, 1-(1,1'-бифенил)-4-ил-этанон, 3-(3-метоксифенил)-1Н-1,2,4-триазол, 5-фенил-5-бензилиденамино-бензимиазол и дибензоат-1,2-этандиол.

Непрерывный пиролиз полиэтилентерефталата в реакторе с коническим носиком при 500–600°C приводит к образованию значительного количества газообразных продуктов (40–50 мас%), среди которых преобладали СО и СО<sub>2</sub>, выделяемые в результате декарбоксилирования промежуточных компонентов (табл. 3) [36]. Доля жидкой фракции, не превышающая 10 мас%, снижается, как и следовало ожидать, с повышением температуры до 5–6 мас% (600°C). Основным компонентом пиролизного масла является ацетальдегид, который далее разлагается при повышенных температурах. Преобладающими продуктами в жидкой фазе и в твердом остатке являются различ-

**Таблица 2**

Зависимость продуктов пиролиза полиэтилентерефталата в трубчатом горизонтальном реакторе от температуры (0.5 г сырья, скорость нагрева 5 град·мин<sup>-1</sup>, 410–480°C, 1–2 ч, поток N<sub>2</sub> — 555 мл·мин<sup>-1</sup>) [24]<sup>1</sup>

| Компонент, %                 | Содержание, % |       |       |       |
|------------------------------|---------------|-------|-------|-------|
|                              | 410°C         | 430°C | 450°C | 480°C |
| Ацетальдегид                 | 10.8          | 11.6  | 10.95 | 12.1  |
| СО <sub>2</sub>              | 8.1           | 10.9  | 9.75  | 10.45 |
| СО                           | 3.2           | 4.5   | 4.4   | 5.2   |
| Этилен                       | 0.22          | 0.4   | 0.33  | 0.32  |
| Бензол                       | 0.06          | 0.18  | 0.21  | 0.26  |
| Бензойная кислота            | 6             | 11    | 6.5   | 7.8   |
| Моновинилтерефталат          | 2.5           | 2     | 1.8   | 3     |
| 4-Метилбензойная кислота     | 0.65          | 0.52  | 0.62  | 0.75  |
| 4-Этилбензойная кислота      | 0.5           | 0.47  | 0.55  | 0.6   |
| 4-Винилбензойная кислота     | 0.38          | 0.43  | 0.41  | 0.47  |
| Бифенил-4-карбоновая кислота | 0.55          | 0.35  | 0.18  | 0.33  |
| Моноэтилтерефталат           | 0.4           | 0.25  | 0.17  | 0.36  |
| Дивинилтерефталат            | 0.14          | 0.1   | 0.12  | 0.19  |
| 1,2-Этандиол дибензоат       | 0.12          | 0.47  | 0.11  | 0.17  |
| Бифенил                      | 0.06          | 0.12  | 0.07  | 0.14  |
| Терфенил                     | 0.01          | 0.04  | 0.03  | 0.06  |

<sup>1</sup> Таблица сформирована авторами по данным [24].

ные оксигенаты, количество которых увеличивается при повышении температуры до 600°C в результате реакций декарбоксилирования и ароматизации. Помимо главного компонента твердой фазы, бензойной кислоты (15–19 мас%), образуется большое количество бензоилмуравьиной кислоты (2.6–3.7 мас%) и замещенного оксигената индена (2.6–2.6 мас%). В твердой фракции, состоящей из более тяжелых продуктов, образованных в результате крекинга и вторичных процессов при 600°C, были обнаружены 4-фенил-3-бутен-2-он (0.64%), 1-(4-этилфенил)-этанон (0.27%), 1-фенил-1,2-пропандион (0.04%), 1-(2,5-диметилфенил)-этанон (0.07%), 4-винилбензойная кис-

лота (0.98%), 2,3-дигидро-3,3-диметил-1Н-инден-1-он (0.14%), 1-[4-(1-метилэтил)фенил]-этанон (0.21%), 4-пропилацетон (0.05%), 1,1'-(1,4-фенилен)бис-этанон (0.08%), *орто*- (4.67%) и *пара*-ацетилбензойная кислота (1.02%), [1,1'-бифенил]-4-карбоксальдегид (0.39%), 1-[1,1'-бифенил]-3-ил-1-этанон (0.03%), 1-[1,1'-бифенил]-4-ил-1-этанон (0.11%), 4-(гидроксиацетил)-1,1'-бифенил (0.03%), 4,5-диметилфталевая кислота (0.14%).

В ходе разложения полиэтилентерефталата в реакторе с псевдооживленным слоем при 530–730°C в газовой фракции преобладает СО (до 29%), выход которого увеличивается при повышении темпера-

Таблица 3

Продукты разложения полиэтилентерефталата в непрерывном реакторе с коническим носиком (1.5 г·мин<sup>-1</sup> поток сырья, скорость потока N<sub>2</sub> — 28 л·мин<sup>-1</sup>, 500–600°C, 1 ч) [36]<sup>1</sup>

| Компонент                                  | Выход, % |       |       | Компонент                     | Выход, % |       |       |
|--------------------------------------------|----------|-------|-------|-------------------------------|----------|-------|-------|
|                                            | 500°C    | 550°C | 600°C |                               | 500°C    | 550°C | 600°C |
| Газовая фракция                            |          |       |       |                               |          |       |       |
| СО                                         | 9.88     | 17.9  | 14.21 | СО <sub>2</sub>               | 29.28    | 23.89 | 31.08 |
| Этилен                                     | 3.09     | 3.53  | 3.35  | Пропилен                      | 0.37     | 0.06  | 0.22  |
| Циклобутен                                 | 0.16     | 0.22  | 0.24  | Сумма                         | 42.78    | 45.6  | 49.1  |
| Жидкая фракция                             |          |       |       |                               |          |       |       |
| Ацетальдегид                               | 11.11    | 11.06 | 3.55  | Ацетон                        | 0.14     | 0.43  | 0.24  |
| 2-Пропеналь                                | 0.03     | 0.49  | 0.21  | Фуран                         | 0.06     | 0.05  | 0.11  |
| Бензол                                     | 1.04     | 0.81  | 0.87  | Толуол                        | 0.1      | 0.11  | 0.24  |
| Бензальдегид                               | 0.05     | 0.04  | 0.22  | 2,3-Диметил-2-пентен          | 0.04     | 0.05  | 0.1   |
| Этилбензол                                 | —        | 0.03  | 0.03  | 4-Гидрокси-4-метил-2-пентанон | 0.25     | 0.48  | 0.83  |
| Сумма                                      | 12.82    | 13.54 | 6.25  |                               |          |       |       |
| Твердая фракция                            |          |       |       |                               |          |       |       |
| Фенол                                      | 0.02     | —     | —     | Гидроксиэтилбензоат           | 0.21     | —     | —     |
| Бифенил                                    | 0.41     | 0.12  | 0.42  | Бензойная кислота             | 26.98    | 21.91 | 15.12 |
| Нафталин                                   | —        | 0.13  | 0.14  | 3-Фенил-2-пропеналь           | 0.3      | 0.26  | 0.46  |
| о-Диацетилбензол                           | —        | 0.11  | 2.62  | Бензоуксусная кислота         | —        | 0.04  | 0.29  |
| Ацетофенон                                 | 0.12     | 0.56  | 3.64  | 1-(3-Метилфенил)этанон        | 0.79     | 0.14  | 0.2   |
| 4-Метилбензойная кислота                   |          |       |       |                               | 0.1      | —     | 0.56  |
| Бензоилмуравьиная кислота                  |          |       |       |                               | 2.55     | 6.89  | 3.66  |
| 1,1'-(1,3-Фенилен)бис-этанон               |          |       |       |                               | —        | 0.65  | 1.39  |
| Винил-3-фенил-2-пропеноат                  |          |       |       |                               | 0.35     | 0.76  | 0.63  |
| 2-Гидрокси-2-метокси-1Н-инден-1,3(2Н)-дион |          |       |       |                               | 3.62     | 5.04  | 2.63  |
| Неидент. C <sub>5+</sub>                   | 1.93     | 1.24  | 2.03  | Сумма                         | 35.46    | 36.59 | 40.61 |

Примечание. «—» — не обнаружено.

<sup>1</sup> Таблица заимствована авторами из источника литературы [36] с разрешения © American Chemical Society, 2010. 16.04.2024.

туры при разложении наполненного полимера [37]. Пиролиз полимера при низкой температуре приводил к образованию значительных количеств бензойной кислоты (21%) и NaOH-растворимых остатков (терефталевая кислота и монометилтерефталат, в сумме 23%), доля которых снижалась при повышении на 100°C температуры, что было обусловлено большим крекингом соединений.

**Быстрый пиролиз.** Среди полициклических ароматических углеводородов, образующихся в результате быстрого пиролиза полиэтилентерефталата в реакторе с неподвижным слоем (800°C, N<sub>2</sub>, скорость нагрева 350 град·мин<sup>-1</sup>, 2.6 с), были идентифицированы нафталин (1650 мг), метилнафталин (100 мг), 2-метилнафталин (110 мг), аценафтилен (28 мг), флуорен (250 мг), фенантрен (930 мг), флуорантен (45 мг), пирен (31 мг), бенз[а]антрацен + хризен (550 мг). Доля ароматических соединений, содержащих 2 кольца, составляла 47%, 3 кольца — 38%, 4 кольца — 17% (3000 мг) [32].

Авторам [38] путем разложения полиэтилентерефталата с помощью вращающегося дугового плазменного реактора постоянного тока удалось достичь почти полной конверсии углерода образованием газообразного продукта, содержащего 42% ацетилена, 53% СО и 4% этилена. При температурах 523–923°C также были получены небольшие количества Н<sub>2</sub>, метана и СО<sub>2</sub>. Максимальное количество ацетилена при скорости подачи сырья 12 г·мин<sup>-1</sup> достигает 2.34%, а при скорости 20 г·мин<sup>-1</sup> — 3.67%, медленно снижающееся при дальнейшем увеличении входной мощности реактора, тогда как доля этилена и СО растет с входной мощностью. Наиболее подходящая температура для образования ацетилена была получена при мощности плазменного реактора 16 кВт, дальнейшее увеличение которой приводит к перегреву атмосферы, как следствие, к необратимому разложению углеводорода. Селективность по ацетилену при низкой скорости подачи сырья (12 г·мин<sup>-1</sup>, 14.14 кВт) составляет 54.64%, а при высокой (20 г·мин<sup>-1</sup>, 18.19 кВт) — 55.86%. Максимальная конверсия углерода при потоке сырья, равного 12 г·мин<sup>-1</sup>, достигает 95.71%, а при 20 г·мин<sup>-1</sup> — 93.01%.

В процессе мгновенного пиролиза полиэтилентерефталата не образуется жидкое масло [39], доля воска составляла 44 и 48%, газовой фракции — 43 и 48%, полукокса — 13 и 12% при 550 и 600°C соответственно. Разложение при 550°C сопровождается образованием соединений с числом углерода от 6 до 15, среди которых преобладают С<sub>7</sub>- и С<sub>13</sub>-углеводороды. Повышение температуры приводит к снижению выхода С<sub>7–8</sub> с 53 до 19% и увели-

чению выхода С<sub>6</sub> (бензола) с 2 до 38%, поскольку повышенные температуры способствуют процессам крекинга и декарбоксилирования бензойной и 3-метилбензойной кислот: их доля резко снижается с 46 до 11%.

### Каталитический пиролиз чистого полиэтилентерефталата

Использование добавки ацетата тетраметиламмония позволяет идентифицировать значительную часть образующихся в результате пиролиза полиэтилентерефталата компонентов, содержащих сильные полярные связи (карбоксильные группы) (II), благодаря их взаимодействию с кислотами с образованием эфиров [40]. Характерными продуктами быстрого пиролиза чистой пленки полимера при 770°C, полученными в пиролизере, являются бензол и его производные, винилбензоат, бензойная кислота, дифенил, ди(винил)терефталат, монометилтерефталат и другие диэфиры производных бензойной кислоты и 1,2-диэтиленгликоль, содержащий этил-, винил- и 4-винилоксикарбоксильные группы, как заместители ароматического кольца. В пиролизном масле, полученном при разложении полимера в присутствии ацетата тетраметиламмония, были обнаружены этиленгликоль и его производное моноацетат, уксусная кислота, метилбензоат, метил-4-метилбензоат, метил-4-этилбензоат, моновиниловый эфир дифениловой кислоты, 4-метилдифенил, метиловый эфир дифенил-2-ортокарбоновой кислоты, метилпальмитат, диметилтерефталат, идентифицированный в продуктах пиролиза чистого полимера как терефталевая кислота.

По сравнению с разложением чистого полимера при разложении полиэтилентерефталата, содержащего добавки BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO, в реакторе с псевдоожиженным слоем при 530–730°C в [37] повышается количество образованного метана (до 2.6%). Наличие добавок в наполненных полимерах способствовало дальнейшему декарбоксилированию кислотных компонентов и реакциям ацилирования. Так, добавка BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> приводила к значительному выходу бензола (до 3.6% при 730°C) и ацетофенона (до 1.9% при 630°C). Каталитически активные добавки способствовали образованию ацетилбензола (0.39–0.49%), коричной кислоты (0.39–0.56%), орто- (0.67–0.81%) и пара-ацетилбензойных кислот (1.7–2.2%) за счет протекания реакций Фриделя–Крафтса, в которых ацетильная группа атакует ароматическое кольцо. Еще одним каталитическим свойством наполнителей являлось образование воды, количество

которой увеличивалось с повышением температуры до 730°C.

Влияние добавок  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  при пиролизе полиэтилентерефталата при 700°C изучалось в [41]. Выделение воды из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , добавленного в систему в процессе пиролиза полимера, приводило к гидролизу сложноэфирных связей до образования терефталевой кислоты, декарбоксилирование которой в присутствии  $\text{CaO}$  сопровождалось образованием бензола, количество которого увеличивалось с 6 до 31% с добавлением и повышением содержания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Добавка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  способствовала снижению доли кислородсодержащих кетонов до минимального значения, а доли карбоновых кислот — до 0, тогда как росло количество полициклических бифенила и флуорена.

Добавка  $\text{NiO}$  приводила к незначительному росту выхода бензойной кислоты и  $\text{CO}$  и снижению содержания бензола и  $\text{CO}_2$ , в то время как одновременная добавка  $\text{NiO}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  способствовала резкому повышению доли газов [70% по сравнению с процессом, в который добавлен чистый  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ], поскольку полимер в присутствии воды, полученной при разложении  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , и  $\text{NiO}$  окислялся до синтез-газа (3.9%  $\text{H}_2$ , 47%  $\text{CO}$  и 18%  $\text{CO}_2$ ).

В процессе пиролиза полиэтилентерефталата в присутствии  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  органических кислот в продуктах обнаружено не было ввиду их значительного декарбоксилирования до бензола, но было образовано большое количество неидентифицированных соединений. Добавка  $\text{TiO}_2$  практически не влияла ни на состав, ни на количество продукта, аналогично добавке  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в присутствии  $\text{TiO}_2$  росла доля неидентифицированных компонентов.

В [26] проводили каталитический пиролиз полиэтилентерефталата в микропиролизере в атмосфере  $\text{He}$  либо  $\text{H}_2$  (600°C, скорость нагрева 250 град·с<sup>-1</sup>) в присутствии цеолита HZSM-5 (рис. 2). В отсутствие катализатора основными продуктами пиролиза полимера являлись виниловый эфир терефталевой и бензойной кислот, а также продукт их изомеризации и декарбонилирования — ацетофенон. Сильные кислотные группы цеолита обладают способностью деоксигенации (разрыва  $\text{C}-\text{O}$ -связи) карбонильных и кетонных групп, в связи с чем в результате гомолитического разрыва фенилалкильной связи происходит формирование бензильных радикалов, этилена и  $\text{CO}_2$ , что объясняет резкий рост выхода  $\text{CO}_2$  в каталитическом процессе. Бензильные радикалы, взаимодействуя между собой и с этиленом и пропиленом, способны образовывать конденсированные ароматические углеводороды (нафталин, индан, инден, антра-

цен, фенантрен и их производные). Деполимеризация полиэтилентерефталата усиливается благодаря присоединению внешних протонов к кислороду сложноэфирной связи  $\text{C}=\text{O}$  вместо внутреннего переноса водорода от  $\beta$ -углерода. Доля ароматических углеводородов, полученных при пиролизе полимера в атмосфере  $\text{H}_2$  *in situ* (рис. 2), достигала наибольшего значения по сравнению с другими экспериментами, при этом выход бензола и нафталинов снижался за счет гидрирования ароматических колец.

Каталитический пиролиз полиэтилентерефталата при 500°C в вертикальном реакторе с неподвижным слоем в присутствии ZSM-5 в атмосфере  $\text{He}$  приводил к образованию 64.08% газообразных продуктов, 21% масла, содержащего 54.81 мас% моно- и 43.42 мас% полициклических ароматических и 1.77 мас% алифатических углеводородов, 14.92% полукокса [42]. Пиролизное масло содержало 90.36%  $\text{C}_{5-12}$ -ароматических соединений, среди которых преобладали стирол и алкилзамещенные производные, и 6 мас% бензойной кислоты и ее производных. Каталитическое осаждение продуктов пиролиза при 800°C в присутствии  $\text{Ni}$  позволило сместить равновесие газовой фракции в сторону образования  $\text{H}_2$ : при пиролизе при 500°C были образованы 47.05%  $\text{CO}_2$ , 24.21%  $\text{CO}$ , 5.44%  $\text{H}_2$ , 8.5% метана, 6.56% этилена, 1.42% этана, 3.6% пропилена, 1.64% пропана, 0.81% бутена, 0.78% бутана, тогда как над  $\text{Ni}$  выход  $\text{CO}_2$  составил 41.95%,  $\text{CO}$  — 20.69%,  $\text{H}_2$  — 31.39%, метана — 3.52%, этилена — 2.81%, этана — 0.54%.

Ароматические кислоты и их эфиры, полученные в результате быстрого пиролиза полиэтилентере-

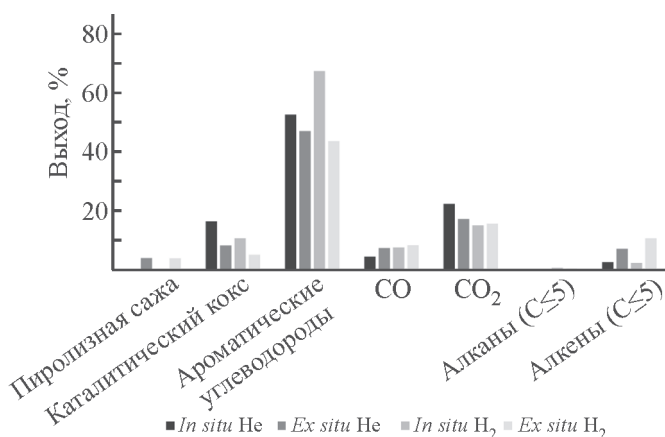


Рис. 2. Распределение продуктов каталитического пиролиза полиэтилентерефталата [26].<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Рисунок заимствован авторами из источника литературы [26] с разрешения © Elsevier. 16.04.2024.

фталата в присутствии  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [43], реагируют с  $\text{NH}_3$  с выделением амидов, которые путем дегидратации превращаются в нитрилы (V). Взаимодействие ацетальдегида и бензальдегида с  $\text{NH}_3$  приводит к образованию иминных интермедиатов, преобразующихся также посредством дегидратации в соответствующие нитрилы — терефталонитрил, бензонитрил, ацетонитрил и другие (табл. 4).

Помимо нитрилов были образованы также оксигенаты, ароматические соединения, амиды, газообразные  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_3$ -углеводороды. При использовании модифицированных ортофосфорной кислотой  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов амиды и оксигенаты в качестве продуктов обнаружены не были, что, возможно, связано с большей кислотностью и наличием большего числа активных кислотных центров. Исследуя пиролиз в различных условиях [450–700°C, масса катализатора 0.6–1.2 г, смесь  $\text{H}_2$  и  $\text{NH}_3$  (20–100%)], авторам удалось достичь селективности по отношению к терефталонитрилу до 90%, наибольший выход нитрилов составлял 58.11% (табл. 4).

Двустадийная переработка  
чистого полиэтилентерефталата

В работе [44] в двухступенчатом реакторе с неподвижным слоем на первом этапе протекало разложение полиэтилентерефталата (500°C, скорость нагрева 30 град·мин<sup>–1</sup>, 30 мин), летучие продукты которого подвергались на втором этапе крекингу (40 мин) в присутствии 9.28 мас%  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Выход жидких продуктов составил 39%, полукокса — 20%, газообразных — 34%. Использование  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  позволило получить до 40 об%  $\text{H}_2$  и более 50 об%  $\text{CO}$ , доля метана не превышала 6 об%.

Двустадийная переработка полиэтилентерефталата путем пиролиза с последующим крекингом в плазменной печи приводила к большему выходу газовой фракции [45] по сравнению с пиролизом в трубчатом горизонтальном реакторе [22, 46], в реакторе с коническим носиком [36], в реакторе с псевдоожиженным слоем [37]. В присутствии катализатора 10 мас%  $\text{Ni}/\text{MCM-41}$  доля газовой фракции достигала 67.4%

Таблица 4  
Продукты пиролиза полиэтилентерефталата в присутствии  $\text{NH}_3$  (0.5 г сырья, 1 г катализатора, 500°C, поток  $\text{H}_2$  и  $\text{NH}_3$  — 80 мл·мин<sup>–1</sup> [43]<sup>1</sup>

| Выход                             | —     | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — 2% | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — 4% | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — 6% | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — 8% |
|-----------------------------------|-------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Кокс                              | 13.45 | 15.69                               | 17.36                               | 16.82                               | 18.59                               |
| Газы                              | 10.4  | 10.48                               | 10.96                               | 11.27                               | 11.81                               |
| Нитрилы                           | 45.61 | 58.11                               | 56.06                               | 52.11                               | 43.34                               |
| Ароматика                         | 2.74  | 1.05                                | 1.67                                | 2.01                                | 1.85                                |
| Амиды                             | 1.31  | —                                   | —                                   | —                                   | —                                   |
| Оксигенаты                        | 1.42  | —                                   | —                                   | —                                   | —                                   |
| Селективность, %                  |       |                                     |                                     |                                     |                                     |
| Бензонитрил                       | 13.53 | 6.49                                | 5.58                                | 7.41                                | 9.97                                |
| Терефталонитрил                   | 81.71 | 89.95                               | 90.97                               | 88.39                               | 85.67                               |
| Ацетонитрил                       | 3.99  | 2.85                                | 2.53                                | 3.19                                | 3.53                                |
| Другие алкилароматические нитрилы | 0.77  | 0.71                                | 0.91                                | 1.02                                | 0.83                                |
| Газы, селективность, %            |       |                                     |                                     |                                     |                                     |
| $\text{CO}$                       | 80.58 | 79.81                               | 78.19                               | 82.7                                | 75.61                               |
| $\text{CH}_4$                     | 11.63 | 11.79                               | 12.68                               | 10.74                               | 15.58                               |
| $\text{C}_3$                      | 7.79  | 8.4                                 | 9.12                                | 6.57                                | 8.81                                |

Примечание. Нитрилы — терефталонитрил, бензонитрил, ацетонитрил и другие алкилароматические нитрилы (метилбензонитрил, метилтерефталонитрил); ароматические соединения — бензол, толуол, ксилол, бифенил, нафталин; амиды — бензамид, терефталоамид; оксигенаты — фталевая кислота, метилбензоат, диметилтерефталат, «—» — не обнаружено.

<sup>1</sup> Таблица заимствована авторами из источника литературы [43] с разрешения © Elsevier. 16.04.2024.

Таблица 5

Выход продуктов двустадийной переработки полиэтилентерефталата (пиролиз 500°C, плазменная печь 250°C, входная мощность 80 Вт, молярное соотношение сырье:катализатор 1:1) [45]<sup>1</sup> и при пиролизе полиэтилентерефталата (500°C), риформинге при скорости потока 4.1 и 16.7 г<sub>кат</sub>·мин·г<sub>п</sub><sup>-1</sup> (700°C) [47]

| Выход, мас%           | Пиролиз 500°C [45] | Крекинг [45] | Пиролиз, 500°C [47] | Риформинг, 4.1 г <sub>кат</sub> ·мин·г <sub>п</sub> <sup>-1</sup> , 700°C [47] | Риформинг, 16.7 г <sub>кат</sub> ·мин·г <sub>п</sub> <sup>-1</sup> , 700°C [47] |
|-----------------------|--------------------|--------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Газ                   | 52.3               | 67.4         | 42.8                | —                                                                              | —                                                                               |
| Масло                 | 23.3               | 8.6          | 12.8                | —                                                                              | —                                                                               |
| Полукокс              | 24                 | 24           | 44.4                | 7                                                                              | 7                                                                               |
| С о с т а в   г а з а |                    |              |                     |                                                                                |                                                                                 |
| H <sub>2</sub>        | 13.5 об%           | 24.3 об%     | 18.2 мас%           | 65 мас%                                                                        | 94.1 мас%                                                                       |
| CO                    | 38.8 об%           | 32.5 об%     | 9.9 мас%            | 25 мас%                                                                        | 10 мас%                                                                         |
| CO <sub>2</sub>       | 34.7 об%           | 29 об%       | 29.3 мас%           | 49 мас%                                                                        | 89.2 мас%                                                                       |
| CH <sub>4</sub>       | 5.9 об%            | 8.1 об%      | —                   | —                                                                              | —                                                                               |
| C <sub>2-4</sub>      | 7.1 об%            | 6.1 об%      | —                   | —                                                                              | —                                                                               |

Примечание. «—» — нет данных.

(табл. 5) [45] за счет крекинга пиролизного масла. Концентрация H<sub>2</sub> возросла практически в 2 раза. Использование же реактора с коническим носиком и фонтанирующим слоем с целью пиролиза полиэтилентерефталата (500°C) и реактора с псевдоожиженным слоем с катализатором NiO (14 мас%), CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (700°C) с целью риформинга [47] позволило увеличить выход H<sub>2</sub> до 70–94.1% (табл. 6), при этом больший выход H<sub>2</sub> достигался посредством повышения скорости потока до 16.7 г<sub>кат</sub>·мин·г<sub>п</sub><sup>-1</sup>.

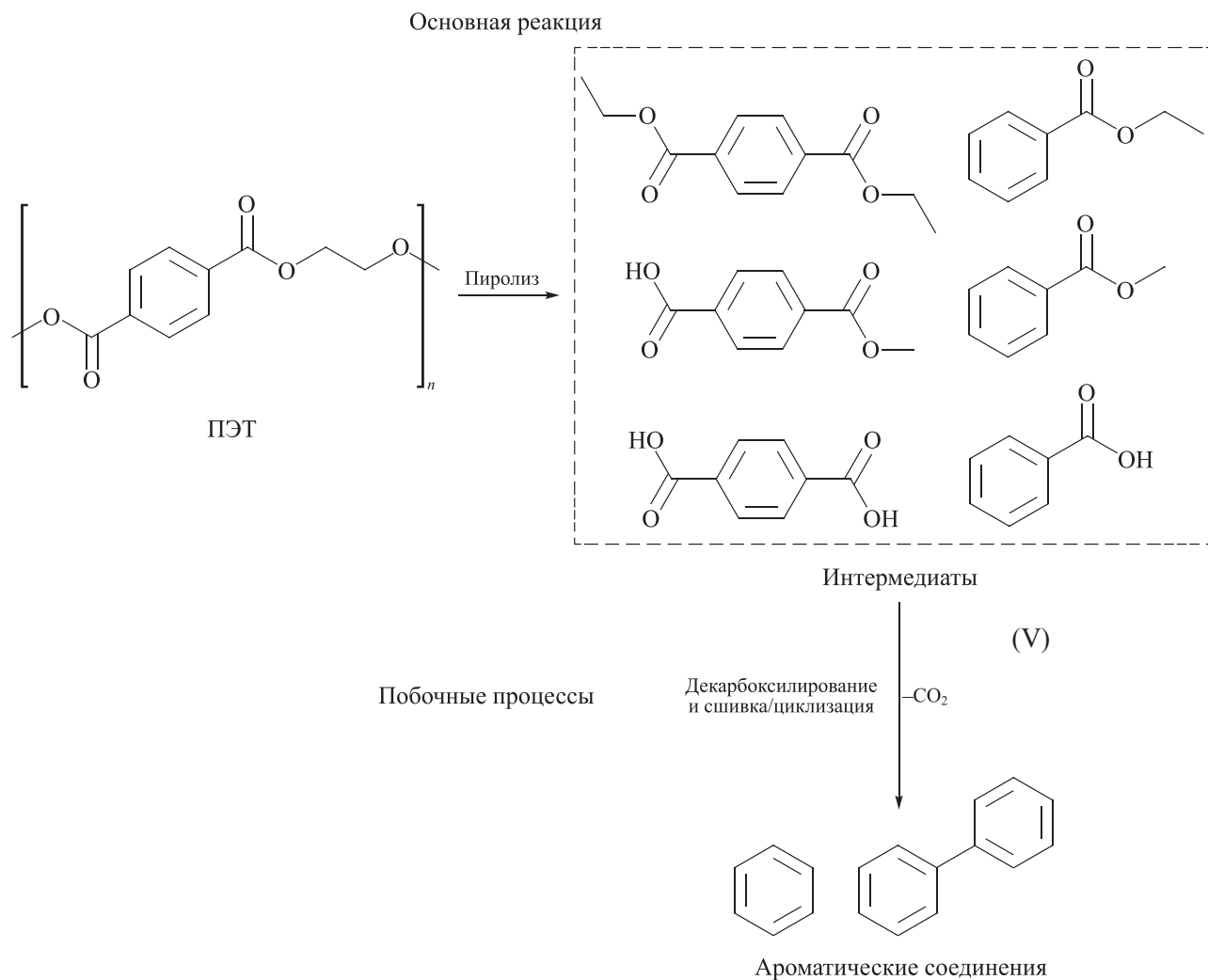
Таблица 6

Продукты пиролиза полиэтилентерефталата в присутствии CaO (массовое соотношение полимер:CaO = 1:6; условия пиролиза: 1 реактор — 450°C, 10 мин, скорость нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>; 2 реактор — 700°C, 10 мин, скорость нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>) [27]<sup>2</sup>

| Продукты (площадь хроматографического пика, %) | Без катализатора | CaO <sup>a</sup> | CaO <sup>b</sup> | CaO <sup>b</sup> | CaO <sup>г</sup> |
|------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Углеводороды                                   | 14.2             | 99.7             | 46.8             | 51.4             | 46.2             |
| Бензол                                         | 8                | 63               | 31.9             | 35.7             | 29.7             |
| Толуол                                         | 0.6              | 11.9             | 3.2              | 3.1              | 3.2              |
| Стирол                                         | 1.3              | 7.4              | 3                | 3.7              | 3.5              |
| Бифенил                                        | 4.3              | 17.4             | 8.7              | 8.9              | 9.8              |
| Альдегиды и кетоны                             | 16.6             | 0.3              | 53.2             | 48.6             | 53.8             |
| Ацетальдегид                                   | 6.8              | —                | 12.5             | 14.7             | 11.8             |
| Бензальдегид                                   | 0.6              | 0.2              | 4.1              | 0.9              | 3.9              |
| Ацетофенон                                     | 3.7              | —                | 8.8              | 8.8              | 9.5              |
| Бензофенон                                     | 2.2              | —                | 19.7             | 17.2             | 20.4             |
| Флуоренон                                      | 3.3              | —                | 8                | 7                | 8.2              |
| Бензойная кислота и винилбензоат               | 69.1             | —                | —                | —                | —                |

Примечание. «—» — не обнаружено; a–г — порядок пористости и основности катализатора в ряду увеличения размера кристаллитов, снижения плотности активных центров CaO на поверхности.

<sup>1</sup> Таблица частично сформирована авторами по данным [47] и заимствована из [45]. Лицензия Creative Commons CC-BY.  
<sup>2</sup> Таблица заимствована авторами из источника литературы [27] с разрешения © Elsevier. 16.04.2024.

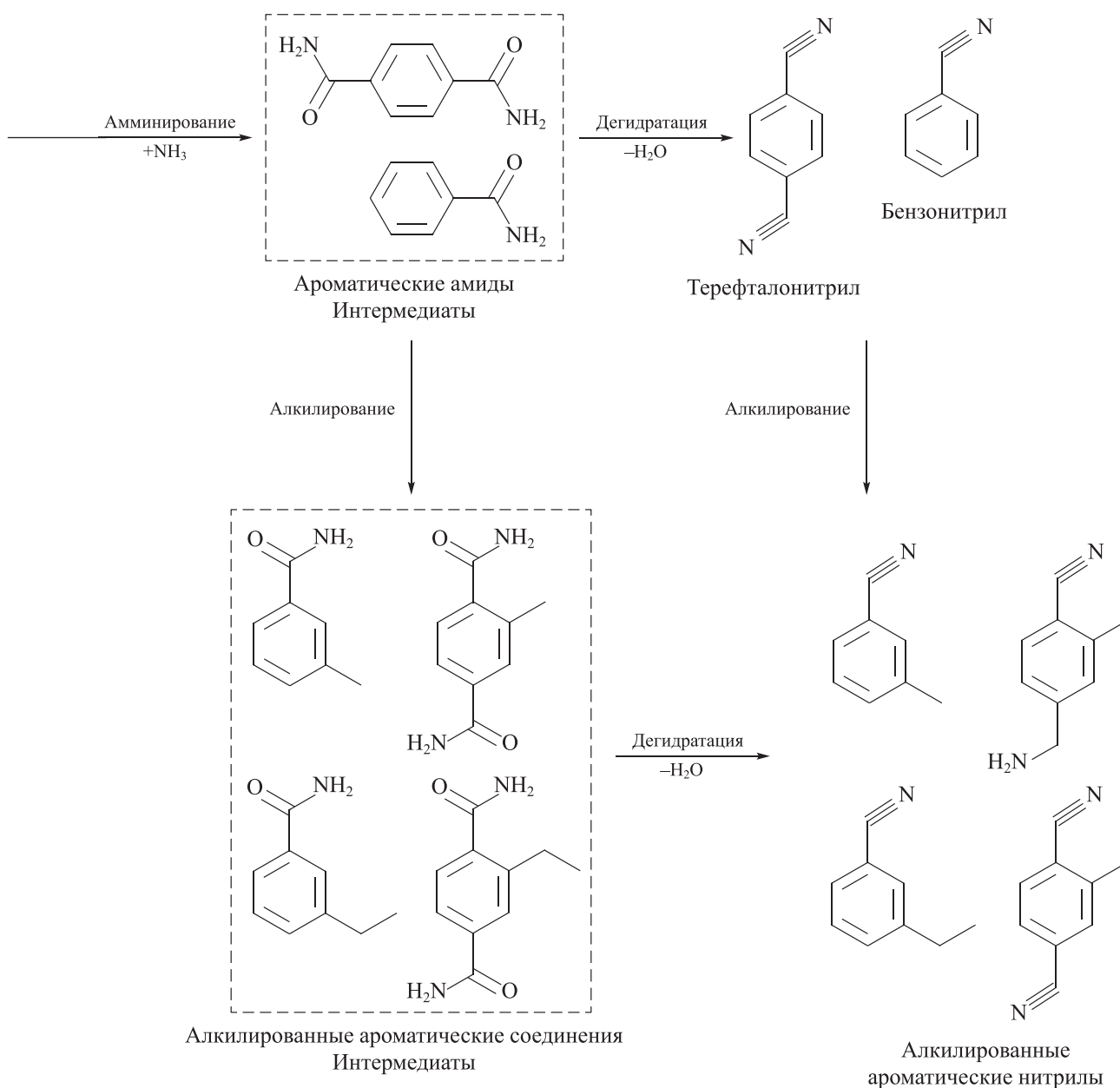


Влияние основности CaO на продукты разложения полиэтилентерефталата (пеллеты) изучали в каталитическом двустадийном пиролизе в [27, 48]. Основность CaO зависела от температуры прокаливания  $\text{CaCO}_3$  и определялась плотностью активных центров на поверхности катализатора, размерами кристаллитов и удельной площадью поверхности. В отсутствие CaO основными продуктами являются бензойная кислота и винилбензоат (69.1%) помимо газообразных CO и  $\text{CO}_2$ , метана и углеводородов

$\text{C}_2$ –4. Добавка сильноосновного оксида благодаря ускорению процесса декарбонилирования кислородсодержащих пиролизатов полимера приводила к значительному выходу углеводородов (99.7%), в которых преобладали бензол (до 63%) и бифенил (до 17.4%) (табл. 6). Единственным оксигенатом, обнаруженным в пиролизном масле над CaO, являлся бензальдегид — всего 0.2%. Снижение основности CaO способствовало уменьшению доли углеводородов до 46–51% и образованию кетонов и альдегидов,

## Основная реакция

## Основная реакция



в частности, бензофенона (17.4–20.4%) и ацетальдегида (11.8–14.7%), помимо которых были получены бензальдегид, ацетофенон и флуоренон.

Исследование реакционной способности оксидов MgO, ZnO, TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> в двухстадийном пиролизе пеллетов полиэтилентерефталата в [49] так же, как и в работе [48], показало, что ZnO по сравнению с другими оксидами обладает большей основностью, которая способствует процессу декарбоксилирования бензойной кислоты с образованием 73.3% бензола

при молярном соотношении полимер:MeO = 1:20 (табл. 7), тогда как выход бензола в присутствии других катализаторов не превышал 43.9%. Использование менее основных оксидов приводило к росту выхода альдегидов (23.5–28.6%). С повышением соотношения полимер:MeO выход углеводородов достиг 96.8–99% за счет полного декарбоксилирования бензойной кислоты и винилбензоата, доля альдегидов упала до 3.2%. Среди катализаторов наименьший выход бензола наблюдался над ZrO<sub>2</sub>, тогда как ги-

Таблица 7

Состав пиролизного масла, полученного в результате двустадийной переработки пеллетов полиэтилентерефталата в присутствии катализаторов (1 реактор: 450°C, скорость нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>, 10 мин; 2 реактор: 700°C, скорость нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>, 10 мин; MeO — ZnO, MgO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) [49]<sup>1</sup>

| Продукты (площадь<br>хроматографического пика, %) | Без катализатора | Молярное соотношение<br>полимер:MeO = 1:20 |      |                  |                  | Молярное соотношение<br>полимер:MeO = 1:100 |      |                  |                  |
|---------------------------------------------------|------------------|--------------------------------------------|------|------------------|------------------|---------------------------------------------|------|------------------|------------------|
|                                                   |                  | ZnO                                        | MgO  | TiO <sub>2</sub> | ZrO <sub>2</sub> | ZnO                                         | MgO  | TiO <sub>2</sub> | ZrO <sub>2</sub> |
| <i>Углеводороды</i>                               | 14.2             | 83.9                                       | 38.7 | 38.9             | 43.9             | 99                                          | 97.7 | 99.2             | 96.8             |
| Бензол                                            | 8                | 73.3                                       | 28.3 | 26.3             | 30.5             | 88.8                                        | 77.4 | 71.4             | 62.7             |
| Толуол                                            | 0.6              | 1.1                                        | 1.7  | 2.8              | 3.8              | 3.3                                         | 4.1  | 5.2              | 15.5             |
| Стирол                                            | 1.3              | 3                                          | 3.5  | 3.9              | 2.5              | 0.4                                         | 4    | 8.8              | 4.7              |
| Бифенил                                           | 4.3              | 6.5                                        | 5.3  | 5.9              | 7                | 6.5                                         | 12.1 | 13.5             | 13.9             |
| <i>Альдегиды и кетоны</i>                         | 16.6             | 16.1                                       | 28.6 | 25               | 23.5             | 1                                           | 2.3  | 0.8              | 3.2              |
| Ацетальдегид                                      | 6.8              | 7.4                                        | 12.3 | 12.2             | 9.5              | —                                           | 0.1  | 0.2              | —                |
| Бензальдегид                                      | 0.6              | +                                          | 1    | 2.6              | +                | —                                           | 0.9  | +                | +                |
| Ацетофенон                                        | 3.7              | 3.7                                        | 9.1  | 6.3              | 6.6              | —                                           | +    | +                | +                |
| Бензофенон                                        | 2.2              | 1.6                                        | 2.8  | 1.3              | 1.3              | —                                           | +    | +                | +                |
| Флуоренон                                         | 3.3              | 3.4                                        | 3.4  | 2.7              | 6.1              | 1                                           | 1.3  | 0.6              | 3.2              |
| Бензойная кислота и винилбензоат                  | 69.1             | —                                          | 32.7 | 36.1             | 32.6             | —                                           | —    | —                | —                |

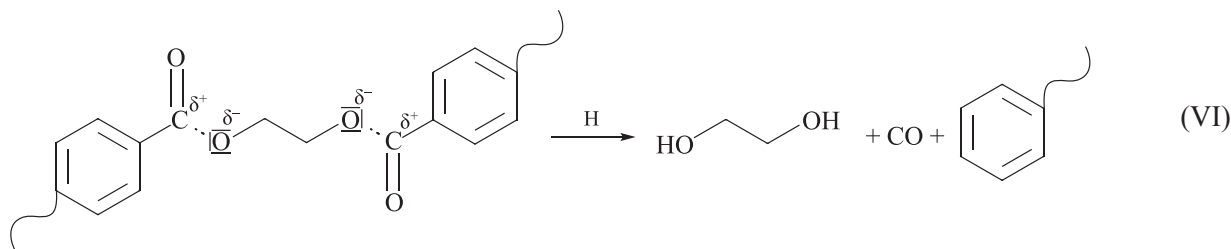
Пр и м е ч а н и е. «—» — не обнаружено, «+» — следовые количества.

дирование бензойной кислоты на поверхности ZrO<sub>2</sub> в присутствии диссоциативно адсорбированного H<sub>2</sub> приводило к образованию толула (15.5%).

### Пиролиз отходов полиэтилентерефталата

Медленный пиролиз отходов полиэтилентерефталата (бутылки) приводит к образованию 13.3 мас% газовой фракции, доля CO и CO<sub>2</sub> в которой достигает 90 об%, доля C<sub>1-4</sub> — 7 об%, доля H<sub>2</sub> — 3 об%, 46.7 мас% масла и 39.7 мас% полукокса (100 г, 400°C, скорость нагрева 25 град·мин<sup>-1</sup>) [46].

Основными компонентами пиролизного масла являются паральдегид (54.7%), этиленгликоль (23.7%), бензойная кислота (10.4%) и ее производные (9.9%) и замещенные бензолы (1.1%). Паральдегид (2,4,6-триметил-1,3,5-триоксан) образуется путем циклизации ацетальдегида, формирующегося в результате разрыва C—C-связи с бензольным кольцом, этиленгликоль — в результате разрыва сложноэфирной связи (VI). Теплотворная способность полученного полукокса составляла 31.3 МДж·кг<sup>-1</sup>, что указывает на возможность его использования в качестве топлива.



Повышение температуры до 500°C и снижение скорости нагрева до 10 град·мин<sup>-1</sup> позволило получить при разложении отходов полиэтилентерефталата (бутылки) в реакторе с неподвижным слоем

<sup>1</sup> Таблица заимствована авторами из источника литературы [49] с разрешения ©American Chemical Society. 16.04.2024.

23.1% масла и 76.9% газообразных продуктов без образования полукокса [50]. Пиролизное масло содержало в своем составе 3-хлор-1-фенил-1-пропан, бензойную кислоту, бифенил, дифенилметан, 4-этил-, 4-винил-, 4-ацетилбензойную кислоты, флуорен, бензофенон, антрацен, бифенил-4-карбоновую кислоту, 1-фенил-1-бутанон и терфенил.

В результате пиролиза отходов полиэтилентерефталата (бутылки) на пилотной установке было получено 28% масла, 12% газовой фракции, 50% твердого остатка и 10% воды (1 ч, скорость нагрева 6 град·мин<sup>-1</sup>) [51]. Таким образом, при переработке 1 кг отходов выход парафинов составлял 286 мл.

Повышение температуры до 700°C (30 мин, скорость нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>) в муфельной печи при автогенном пиролизе под давлением отходов полиэтилентерефталата (бутылки) [52] приводило к резкому росту выхода метана (34.58 об%) в газовой фракции (57.86%), помимо которого были получены CO<sub>2</sub> (42.76 об%), CO (15.53 об%), H<sub>2</sub> (7 об%). Выход полукокса составил 42.14%.

Быстрый пиролиз отходов полиэтилентерефталата в кварцевой трубке в токе N<sub>2</sub> (485°C, скорость нагрева 15 град·с<sup>-1</sup>) сопровождается образованием более 90 мас% жидкого продукта, выходы газовой фракции и полукокса не превышали 5 мас% [53]. Как и при медленном пиролизе чистого полимера [24], в газовой фракции преобладал ацетальдегид (80%). Помимо него были образованы CO (8%), CO<sub>2</sub> (8.7%), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (2%), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (0.7%), C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (0.2%).

Природа отходов полиэтилентерефталата (лицевое покрытие и материал подложки ковра) и влияние температуры быстрого пиролиза исследовали в [54]. Повышение температуры способствовало процессам декарбоксилирования, крекинга, ароматизации с образованием большего количества газообразных

продуктов, а именно CO и CO<sub>2</sub> (табл. 8), и масла, доля в котором моно- и полициклических ароматических углеводородов росла независимо от природы отходов. Пиролизное масло содержало в своем составе бензол, бифенил, бензойную, винилбензойную, ацетилбензойную кислоты, терфенил и ацетофенон, среди которых преобладали бензойная и ацетилбензойная кислоты. Различие в выходах продуктов медленного пиролиза коврового волокна и материала основы объясняется их составом: первое содержит в основном полиэтилентерефталат, тогда как во втором содержится нейлон, полипропилен, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат, бутадиен-стирольный каучук и неорганический наполнитель.

Влияние загрязняющих веществ на разложение отходов полиэтилентерефталата (бутылки) в пиролизере при 600°C было исследовано в [30]. Добавка примесей к полимеру приводит к двукратному увеличению концентрации CO и ацетальдегида, до 44%, по сравнению с 20%, полученными при пиролизе чистого полиэтилентерефталата, и резкому снижению доли 2-винилбензойной кислоты (до 3.9%). Также отличием от продуктов пиролиза чистого полимера является то, что не обнаружены 1,3-пентадиен, фенилацетилен, бензальдегид, бифенилкарбоновая кислота и эфир додекановой кислоты, что обусловлено каталитическим влиянием D-лимонена, бензофенона и соляной кислоты, образующейся при термическом разложении хлора из примесей. Наличие примесей и

Таблица 8

Быстрый пиролиз отходов полиэтилентерефталата (лицевое покрытие и материал подложки ковра) в микропиролизере при 400–900°C (скорость нагрева 1000 град·с<sup>-1</sup>) [54]<sup>1</sup>

| Выход, %                                   | Лицевое покрытие ковра |              |              |              | Материал подложки |              |              |              |
|--------------------------------------------|------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|--------------|--------------|--------------|
|                                            | 400°C                  | 500°C        | 600°C        | 900°C        | 400°C             | 500°C        | 600°C        | 900°C        |
| <b>Полукокс</b>                            | <b>77.93</b>           | <b>42.14</b> | <b>39</b>    | <b>28.7</b>  | <b>77.53</b>      | <b>52.76</b> | <b>46.79</b> | <b>34.91</b> |
| <b>Газ</b>                                 | <b>9.21</b>            | <b>12.32</b> | <b>13.47</b> | <b>21.66</b> | <b>8.39</b>       | <b>9.89</b>  | <b>11.5</b>  | <b>17.94</b> |
| CO                                         | 2.85                   | 3.97         | 4.59         | 9.86         | 2.28              | 2.38         | 3.58         | 6.78         |
| CO <sub>2</sub>                            | 4.39                   | 5.95         | 6.76         | 9.44         | 4.2               | 5.2          | 5.46         | 7.84         |
| CH <sub>4</sub>                            | 1.17                   | 1.43         | 1.29         | 1.97         | 0.91              | 1.04         | 1.04         | 1.72         |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>              | 0.81                   | 0.98         | 0.83         | 0.4          | 1.01              | 1.26         | 1.42         | 1.59         |
| <b>Масло</b>                               | <b>14.65</b>           | <b>20.58</b> | <b>23.4</b>  | <b>24.58</b> | <b>9.61</b>       | <b>11.63</b> | <b>8.54</b>  | <b>10.67</b> |
| Моноциклические ароматические углеводороды | 0.21                   | 0.78         | 1.38         | 3.93         | 0.56              | 1.22         | 1.83         | 3.88         |
| Полициклические ароматические углеводороды | 0.09                   | 0.76         | 1.04         | 2.79         | 0.06              | 0.58         | 1.08         | 2.41         |
| Кислоты                                    | 13.7                   | 18.08        | 19.68        | 15.13        | 13.05             | 14.85        | 15.12        | 12.78        |
| Кислородсодержащие соединения              | 0.66                   | 0.96         | 1.3          | 2.74         | 0.57              | 0.75         | 0.78         | 1.69         |
| <b>С-баланс</b>                            | <b>101.79</b>          | <b>75.05</b> | <b>75.87</b> | <b>74.94</b> | <b>95.52</b>      | <b>74.28</b> | <b>66.83</b> | <b>63.52</b> |

<sup>1</sup> Таблица заимствована авторами из источника литературы [54] с разрешения ©American Chemical Society. 16.04.2024.

стабилизаторов в переработанном полимере при его пиролизе способствует образованию большего количества бензойной кислоты (17.45%), чем при разложении двух других образцов, а также значительному выходу 3-фенил-2Н-хромена (1.83%), полученному в результате сшивания цепей полиэтилентерфталата. Присутствие щелочного агента, гидроксида тетраметиламмония, приводит к значительному снижению температуры пиролиза (400°C вместо 600°C). Роль гидроксида тетраметиламмония заключается не только в катализе метилирования продуктов пиролиза полимеров с образованием диметилтерфталата (15–27%), но и катализе разрыва большего числа связей и в реакциях переэтерификации, поскольку группа OH-атакует карбоксильную группу. Помимо диметилтерфталата в продуктах пиролиза трех образцов преобладали триметиламин (26–39%) и метанол (5–9%).

В [55] проводили пиролиз мытых и немых отходов полиэтилентерфталата (бутылки) в реакторе периодического действия при различных температурах, исследуя состав получаемых продуктов. Часть образцов промывали с помощью трехступенчатой системы (42% NaOH при 90°C и двойное ополаскивание водой). Содержание углеводородов C<sub>10–40</sub> в немых отходах увеличивалось с 10.95 (300°C) до 37.5% (700°C), тогда как пиролиз промытого поли-

мера при 300°C приводил к образованию 25% C<sub>10–40</sub>, при 500°C — 34% и при 700°C — 25.8%.

Сравнение продуктов пиролиза и сжигания (в окислительную среду) отходов полиэтилентерфталата при высокой температуре (850°C) изучалось авторами [56]. Полученные легкие углеводороды представляли собой метан, этилен, бензол, толуол и их производные и 1,3-бутадиен. Высокая доля CO<sub>2</sub>, образованная при сжигании полимера, обусловлена окислением карбоксильных групп. Наличие кислорода в воздушной среде приводит к образованию значительного количества дибензофурана (5100 мг·г<sup>-1</sup> полимера), а также фенильных радикалов, полученных в результате разложения полимерной цепи, которые в свою очередь, взаимодействуя друг с другом, преобразуются в полициклические ароматические соединения (фенантрен, орто-, пара-, мета-терфенилы, метилантрацен, замещенные бифенилы, бензофлуорены, бензофлуорантены, бензопилены, бензоперилены и другие).

Влияние добавки антипирена серосодержащего полифосфоната (поли(9-окса-10-(2,5-дигидрокси-фенил)фосфафенантрен-10-оксида)фенилтиофосфата на состав продуктов пиролиза полиэтилентерфталата) изучали в [57]. Наличие антипирена в составе полимера способствует значительному снижению количества легко воспламеняющихся низкомолекулярных

Таблица 9

Продукты, полученные в результате пиролиза полиэтилентерфталата, содержащего антипирен (10 мас%) (900°C, скорость He 0.8 мл·мин<sup>-1</sup> [57]<sup>1</sup>

| Продукт                                         | ПЭТ  | ПЭТ/ ПДФТФ | Продукт                      | ПЭТ | ПЭТ/ ПДФТФ |
|-------------------------------------------------|------|------------|------------------------------|-----|------------|
| Летучие компоненты                              | 24.5 | 14.1       | Бензойная кислота            | 11  | 13.5       |
| Бензол                                          | 13.6 | 3.5        | Метил 4-винилбензоат         | 1.3 | 3.3        |
| Метилбензол                                     | 3.6  | 1          | Винил 4-винилбензоат         | —   | 1.4        |
| Этилбензол                                      | 1.8  | 0.4        | 4-Метилбензойная кислота     | 3.1 | —          |
| Стирол                                          | 3.6  | 1.2        | 4-Винилбензойная кислота     | 3.4 | 4.2        |
| Метилэтилбензол                                 | 1    | 0.8        | Диацетилбензол               | 2   | 2.1        |
| Этилбензоат                                     | 1.3  | —          | пара-Ацетилвинилбензоат      | —   | 2.9        |
| Дифенил                                         | 2.7  | 2.1        | Дивинилтерфталат             | —   | 7.7        |
| Пропаналь                                       | 1.3  | 0.4        | пара-Ацетилбензойная кислота | 1.2 | 6          |
| Ацетофенон                                      | 8.2  | 3.2        | Моновинилтерфталат           | 8.4 | 20.7       |
| Винилбензоат                                    | 2.9  | 6.3        | Этилфенилкетон               | 1.8 | 0.6        |
| Неидент.                                        | —    | 2.4        | Метилдифенилкетон            | 0.8 | 0.6        |
| Дифенил-2-ортокарбоновая кислота                |      |            |                              | 1   | —          |
| Виниловый эфир дифенил-2-ортокарбоновой кислоты |      |            |                              | —   | 0.9        |

Примечание. ПЭТ — полиэтилентерфталат, ПДФТФ — поли(9-окса-10-(2,5-дигидрокси-фенил)фосфафенантрен-10-оксида)фенилтиофосфат; «—» — не обнаружено.

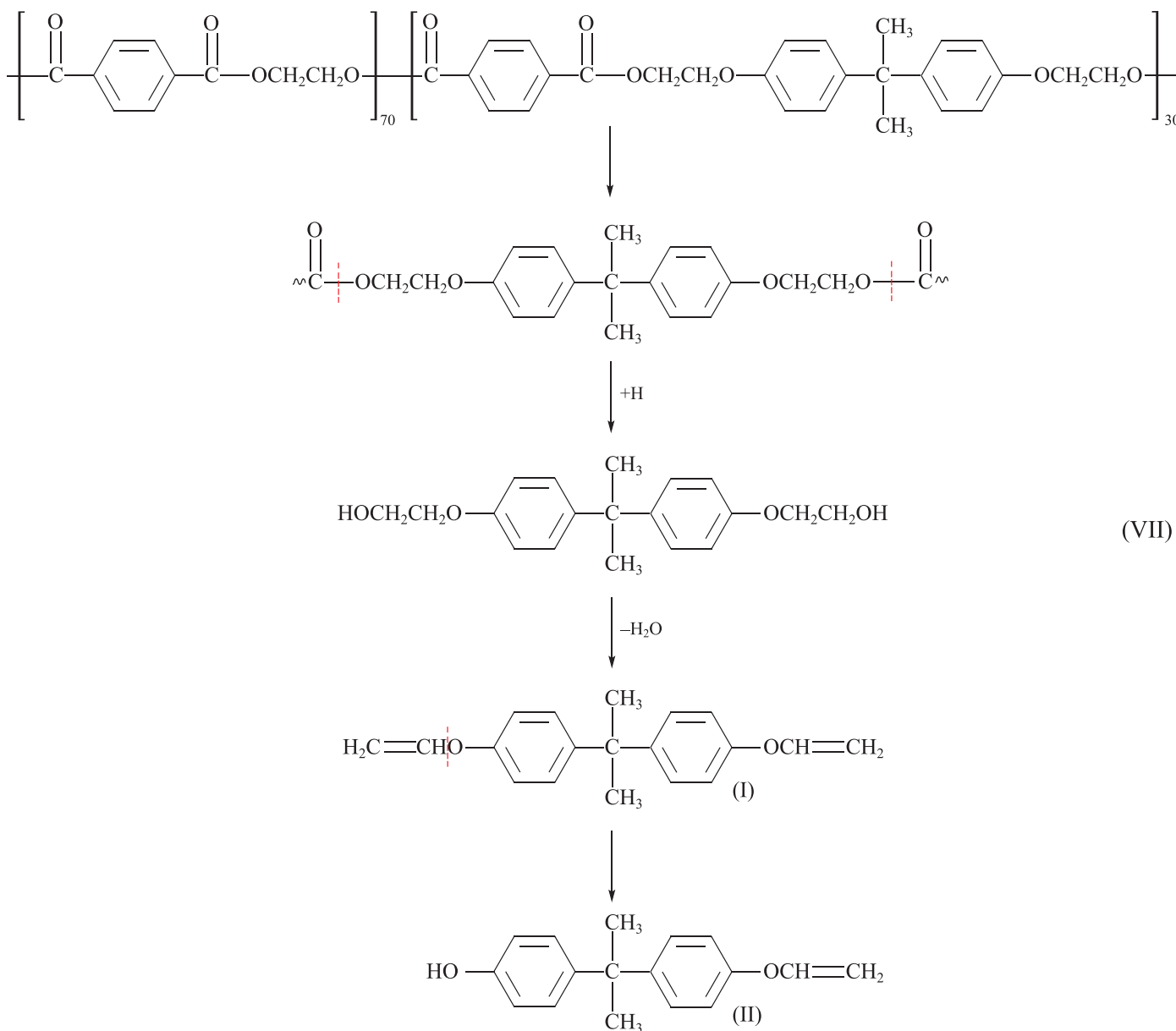
<sup>1</sup> Таблица заимствована авторами из источника литературы [57] с разрешения © Elsevier. 17.04.2024.

соединений с 24.5 до 14.1% (табл. 9), а также бензола, метилбензола, дифенила, пропаналя, ацетофенона, этилфенилкетона и этилдифенилкетона. Увеличение концентрации бензойной кислоты говорит о том, что антипирен способен замедлять реакцию декарбоксилирования, а рост выхода замещенных бензоатов и терефталатов — об ингибировании полифосфонатом процесса разложения полиэтилентерефталата.

Исследование термо- и огнестойкости полиэтилентерефталата с включенными добавками производных бисфенола А (бис(гидроксиэтиловый эфир)-бисфенол А) и бисфенола F (бис(гидроксиэтиловый эфир)бисфенол F) в [58] показало, что основные продукты одинаковы во всех трех экспериментах. Различие в двух структурах добавок заключается в

углеродном атоме, соединяющем бензольные кольца, в одном он представляет собой  $\text{CH}_2$ —, а в другом —  $\text{—C(CH}_3)_2\text{—}$ , за счет чего и наблюдается различное протекание процесса разложения самого полимера и, как следствие, образование побочных продуктов. Как было указано ранее, полиэтилентерефталат, в котором разрыву подвергается в основном  $\beta$ -метиле-новая группа, распадается на сложноэфирные звенья по механизму случайного разрыва цепи.

В процессе пиролиза полиэтилентерефталата, содержащего добавку бисфенола А (VII), помимо разложения звеньев самого полимера происходит отделение звеньев бисфенола А, в которых при гидрировании и дегидратации образуются двойные связи (I), которые путем гидрогенолиза преобразу-

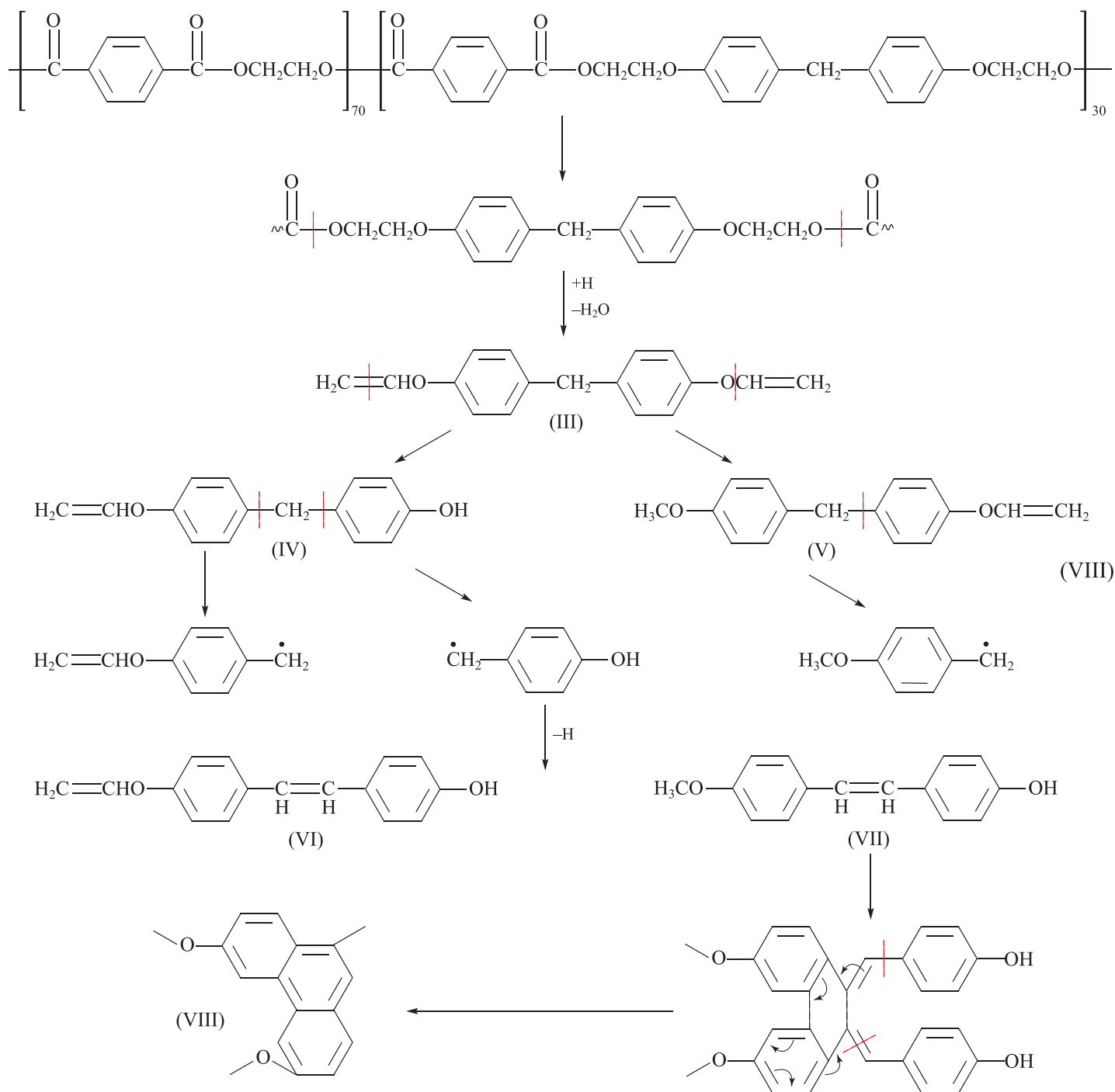


ются в ОН-группу (II). Полученные таким образом ароматические соединения характеризуются низкой температурой кипения, поэтому будут удаляться из конденсированной фазы продуктов пиролиза.

Наличие бисфенола F в составе полиэтилентерфталата способствует образованию большого числа побочных продуктов при термической деградации полимера (VIII), некоторые из которых аналогичны продуктам разложения полимера с добавкой бисфенола А. Соединения (III) и (IV) были получены путем

разрушения связей  $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$  с формированием промежуточных бензильных радикалов, объединение которых случайным образом и дальнейшее дегидрирование интермедиатов приводит к образованию 4-(4-метоксистирил)фенола (V) и 4-(4-винилокси-стирил)фенола (VI). Посредством межмолекулярной перегруппировки продукта (VII) образуется 3,6-диметокси-9-метилфенантрен (VIII).

Включение диимида N,N'-бис-(2-гидроксиэтил)-бифенил-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты, содержа-



щий бифенилбимид, в основную цепь полиэтилентерефталата [59] также значительно влияет на механизм разложения сополимера и соответственно на распределение продуктов процесса (IX). Основными продуктами пиролиза чистого полимера являлись винилбензоат (IX), бензойная кислота (X), ацетофенон (XI), 1,10-бифенил (XII), дивинилтерефталат (XIII), 1,1'-(1,3-фенилен)-бис-этан-1-он (XIV), 3-ацетилбензальдегид (XV), 1-([1,10-бифенил]-4-ил)-этан-1-он (XVI), этан-1,2-диилбензоат (XVII), 1,1':1',4"-терфенил и бутан-1,4-дibenзоат. Помимо данных соединений в результате деградации сополимера, содержащего антипирен, наблюдалось образование производных бифенилдиимида — 2,2'-диметил-[5,5'-биизоиндолин]-1,1',3,3'-тетраон (XVIII), 2,2'-дивинил-[5,5'-биизоиндолин]-1,1',3,3'-тетраон (XIX), 2,8-диметилфурил[2,3-f:4,5-f']-диизоиндол-1,3,7,9(2H,8H)-тетраон (XX) и изохинолино[6',5':4,5]фуро[3,2-g]хинолин (XXI).

Разрыв цепи сополимера происходит не только на сложноэфирных звеньях (IX), но и в  $R-N-OCH_2CH_2$  с образованием продукта (XVIII). Наличие свободных электронов у атомов азота иминных колец предопределяет их активность для взаимодействия с другими свободными радикалами, таким образом получают продукт (XIX). Под действием свободных радикалов кислорода и бензольных колец, сформированных из бифенильного звена, образуются фурановые кольца (XX). При высокой температуре имидное кольцо разрывается, дальнейшее взаимодействие его с винильными радикалами приводит к формированию диизохинолина (XXI).

Включение Р-содержащего термотропного жидкокристаллического сополиэфира, использующегося в качестве антипирена, в структуру полиэтилентерефталата также приводит к изменению механизма термического разложения полимера [60, 61]. Выход летучих продуктов, таких как CO, CO<sub>2</sub>, ацетилен, ацетальдегид и др., при пиролизе полиэтилентерефталата составляет 24.5%, при пиролизе антипирена — 20.7%, тогда как разложение смеси полимера и фосфорсодержащего полиэфира приводило к выделению всего 15.4% летучих соединений, что указывает на ингибирование полиэфиром процесса образования горючих продуктов пиролиза.

#### Каталитический пиролиз отходов полиэтилентерефталата

С целью изучения протекания процесса пиролиза отходов полиэтилентерефталата (бутылки) (400–800°C, N<sub>2</sub>, 10 град·мин<sup>-1</sup>) в присутствии катализа-

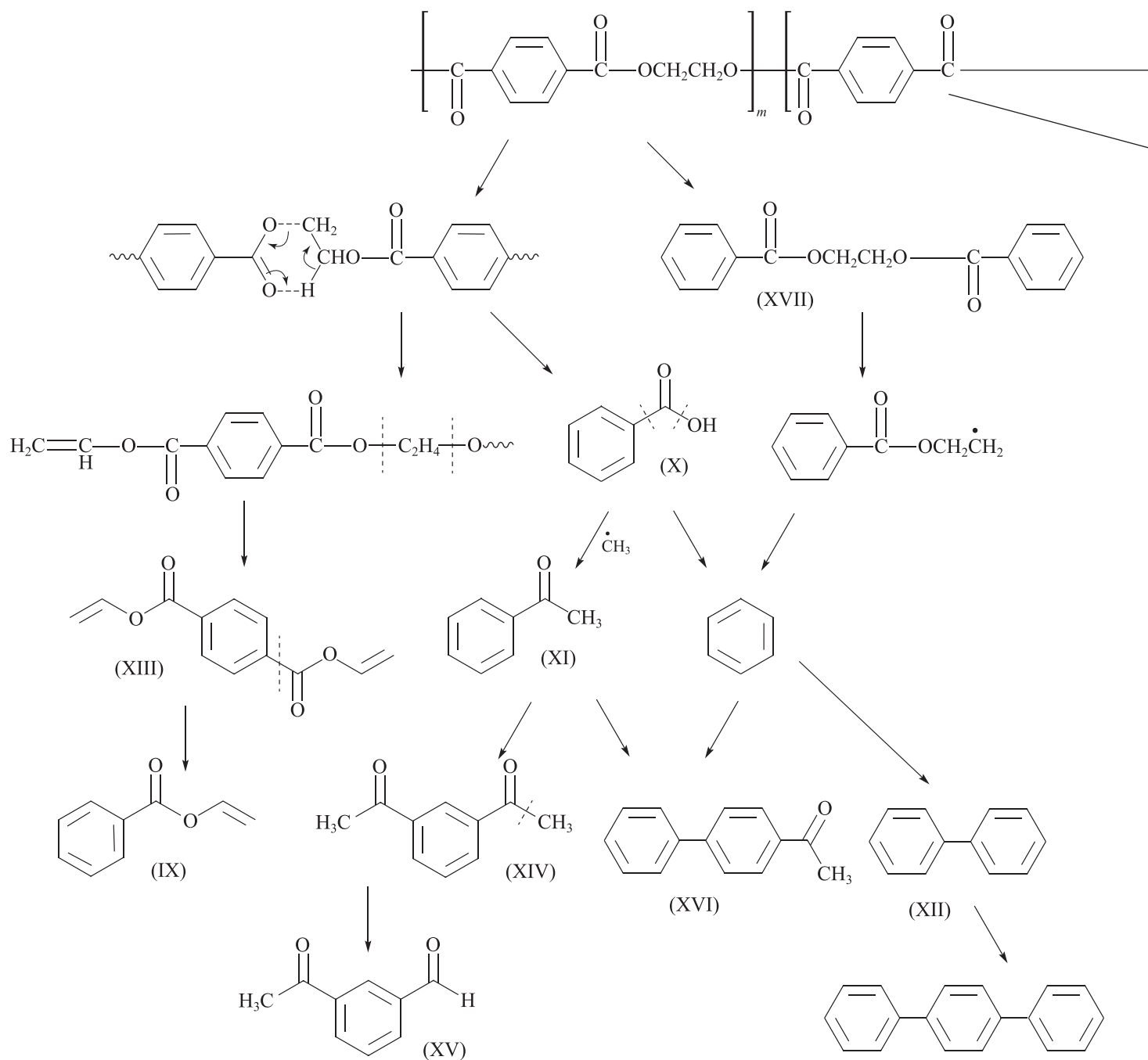
торов на основе благородных металлов авторы [25] использовали Pt/C и Pd/C. Присутствие катализатора Pd/C не приводило к снижению концентрации таких соединений, как 2-нафталинкарбоновая кислота, флуоренон, трифенилен и производные бифенила, поскольку он способствует термическому свободно-радикальному механизму разложения полиэтилентерефталата и процессу циклизации. Использование же Pt/C, наоборот, существенно снижало выход полициклических соединений: на 102% меньше было образовано 2-нафталинкарбоновой кислоты, на 51% меньше трифенилена, на 27% меньше бифенил-4-карбоновой кислоты, на 107% меньше терфенилов, чем при некаталитическом пиролизе. Pt-Каталитические центры способствовали процессу дециклизации (реакции раскрытия кольца) соединений с кольцевой структурой. Однако при пиролизе полимера, катализируемом Pt/C, выделяется больше аминных соединений, чем при некаталитическом пиролизе и пиролизе полимера, катализируемом Pd/C, благодаря его высокой активности в реакциях аминирования.

Добавление катализаторов CaO и ZSM-5 в процессе быстрого пиролиза отходов полиэтилентерефталата (лицевое ковровое покрытие) позволяло значительно увеличивать выход бензола и его производных за счет снижения концентрации карбоновых кислот в жидком продукте, которые подвергались процессам декарбоксилирования в присутствии CaO и ZSM-5 [54]. ZSM-5 усиливает реакцию циклизации с образованием полиароматических углеводородов, а именно индола, нафталинов и бифенилов, тогда как при пиролизе над CaO образуется значительная доля кетонов. Использование CaO в качестве катализатора приводит к снижению выхода твердого продукта (табл. 10) и резкому росту выхода газовой фракции, в основном CO, и пиролизного масла.

В процессе пиролиза отходов полимера в присутствии мезопористого катализатора Al-MSU-F (500°C, N<sub>2</sub>) [62] увеличивалась доля бензола, толуола, этилбензола и ксилолов, образованных в результате декарбоксилирования и декарбонилирования ароматических кислот и эфиров и других тяжелых пиролизатов (рис. 3). С повышением соотношения катализатор/сырье выход оксигенатов резко снижался, что можно объяснить эффективной диффузией крупных реакционных звеньев цепи в мезопоры цеолита. Поскольку основным продуктом разложения полиэтилентерефталата является бензойная кислота, дальнейшее ее декарбоксилирование над катализатором приводит к образованию моноароматических углеводородов, что указывает на определенную селективность Al-MSU-F.

В [63] в процессе пиролиза отходов полиэтилен-терефталата над сульфатированным  $ZrO_2$  образуется до 90–95% воскообразной фракции, состоящей в основном из бензальдегида, ацетофенона, метоксибензильного спирта, бензоата, бензойной и 2-ацетилбензойной кислот. Каталитические центры катализатора действуют в качестве кислот Бренстеда (протоны на поверхности и гидроксильные группы сульфатиро-

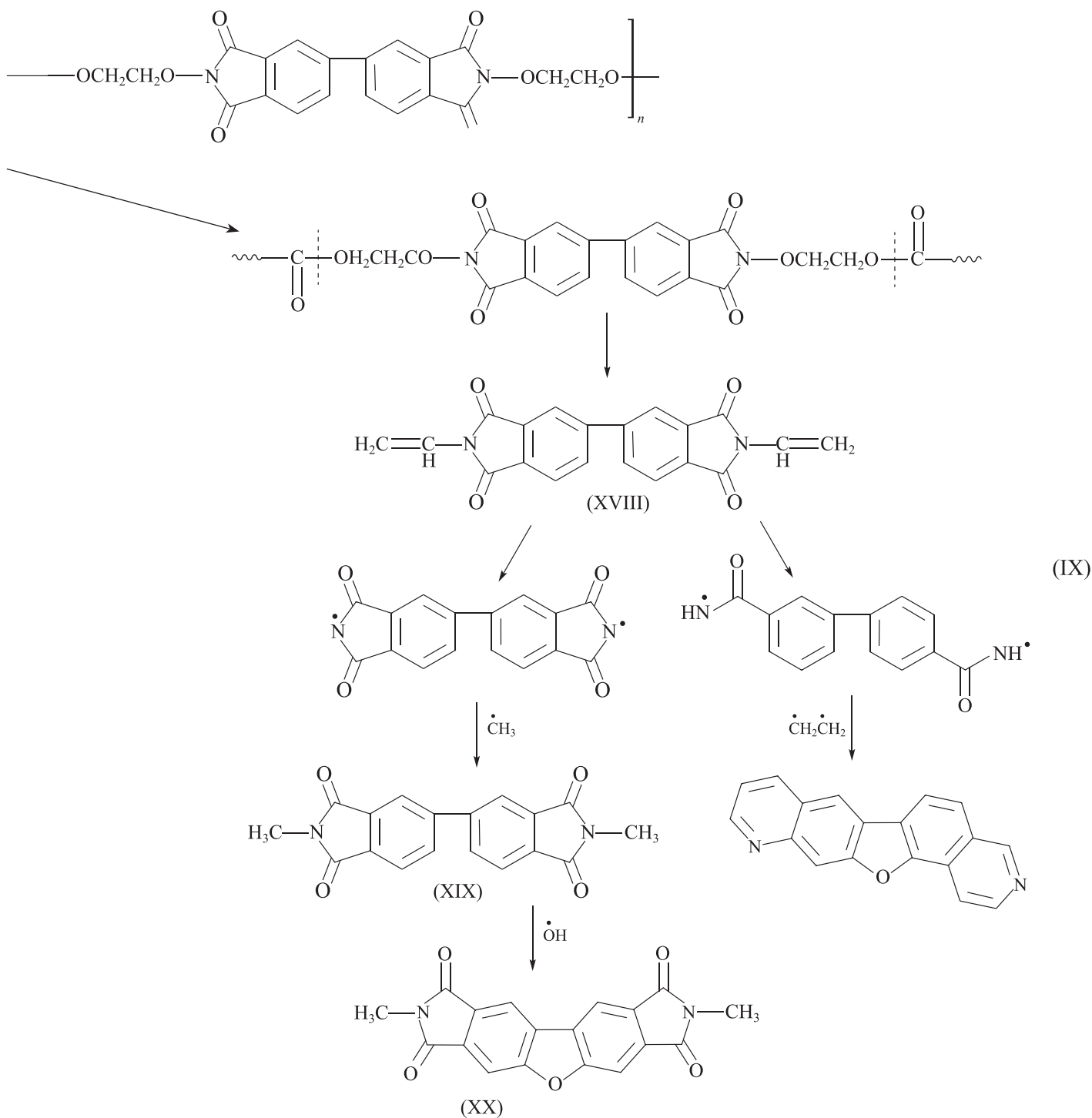
ванного оксида циркония) и Льюиса (атомы циркония). Активные центры способствуют формированию карбокатионов на поверхности частицы, образующихся при термическом разложении полимера за счет донорства протонов Бренстеда или акцепторов электронов Льюиса, создавая активные частицы, которые затем расщепляются на более мелкие молекулы. Использование сульфатированного  $ZrO_2$  приводит



к снижению ценных ароматических оксигенатов (табл. 11), при этом значительно возрастает количество легких углеводородов ( $C_{1-5}$ ), восстановленных в газовой фазе: до 21% метана при 600°C (катализатор/сырье = 10 мас%) и до 11%  $C_{2-5}$  при 450°C (катализатор/сырье = 3 мас%).

Использование в качестве катализаторов соединений редкоземельных металлов, таких как  $LaVO_x$ ,

$GdVO_x$ ,  $LuVO_x$ , приводило к изменению состава газообразных продуктов в процессе быстрого пиролиза отходов полиэтилентерeftалата в кварцевой трубке (485°C, скорость нагрева 15 град·с<sup>-1</sup>) по сравнению с некаталитическим процессом [53]. В присутствии  $LaVO_x$ ,  $GdVO_x$  растет доля метана, этилена и пропилена за счет снижения концентрации ацетальдегида, в присутствии  $LuVO_x$  преобладает синтез-газ и про-



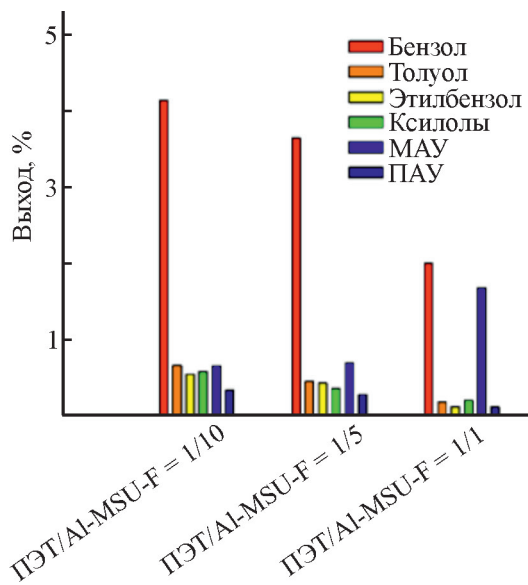


Рис. 3. Каталитический пиролиз полиэтилентерефталата над Al-MSU-F (массовое соотношение полимер:катализатор = 1:1, 1:5, 1:10).

Условия: 0.8 мг образца, 500°C, пиролизер [62].<sup>1</sup>

пан, что объясняется электронным строением редкоземельных металлов и кристаллических структур  $\text{LaVO}_x$ ,  $\text{GdVO}_x$ ,  $\text{LuVO}_x$ .

При пиролизе битуминозного угля в реакторе с неподвижным слоем доля кокса достигает 55% [64].

Добавление полиэтилентерефталата в реакционную смесь и увеличение его доли приводит к росту выхода пиролизного газа и жидкости за счет снижения доли полукокса и сажи. Основными компонентами пиролизного газа являются  $\text{H}_2$ , доля которого варьируется в пределах 42.13–43.58%, и метан (24.81–28.65%), количество которых уменьшается с повышением содержания полимера в смеси. В небольших количествах образуются этилен (1–3%), этан (3–3.5%), пропилен (0.8–1.2%), пропан (0.9–1.3%) и  $\text{C}_4$  (0.3%). Полученный кокс при пиролизе чистого угля содержит алканы, жирные кислоты и их эфиры, полициклические углеводороды, при этом при пиролизе смеси угля и полимера жирные кислоты практически не образуются, что обусловлено синергическим влияем обоих компонентов смеси, за счет разложения полимера количество карбоновых кислот и их эфиров повышалось до 49–52%. Доля алканов в составе кокса падает с 85 до 21% при добавлении полимера и увеличении его количества в смеси до 20 мас%, в то время как доля полициклических ароматических соединений, в которых преобладал фенантрен (до 83%), растет с 1 до 30%. Кокс, полученный при пиролизе смеси уголь/полимер (20%), состоял из полиароматических соединений, имеющих от 3 до 6 бензольных колец [пирен, бенз(а)антрацен, хризен, перилен,

Таблица 10

Продукты медленного пиролиза отходов полиэтилентерефталата (лицевое покрытие и материал подложки ковра) в микропиролизере при 600°C в присутствии CaO и ZSM-5 (скорость нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>) [54]<sup>2</sup>

| Выход, %                               | Ковровое покрытие |              | Материал подложки |              |
|----------------------------------------|-------------------|--------------|-------------------|--------------|
|                                        | —                 | CaO          | —                 | CaO          |
| <b>Полукокс</b>                        | <b>28.73</b>      | <b>18.63</b> | <b>20.81</b>      | <b>5.1</b>   |
| <b>Газ</b>                             | <b>8.5</b>        | <b>22.31</b> | <b>3.39</b>       | <b>17.1</b>  |
| CO                                     | 6.03              | 15.01        | 1.95              | 6.11         |
| CO <sub>2</sub>                        | 1.88              | 0.46         | 1.18              | 0.38         |
| CO <sub>2</sub> из CaCO <sub>3</sub>   | —                 | 5.98         | —                 | 10.03        |
| CH <sub>4</sub>                        | 0.59              | 0.86         | 0.26              | 0.58         |
| <b>Масло</b>                           | <b>23.36</b>      | <b>37.03</b> | <b>25.98</b>      | <b>33.43</b> |
| Углеводороды                           | 3.93              | 37.02        | 7.34              | 33.42        |
| Оксигенаты                             | 1.91              | 0.01         | 1.6               | 0.01         |
| Тяжелые органические соединения        | 17.72             | —            | 17.04             | —            |
| <b>Неидентифицированные соединения</b> | <b>39.21</b>      | <b>22.03</b> | <b>49.82</b>      | <b>44.37</b> |

Примечание. «—» — не обнаружено.

<sup>1</sup> Рисунок заимствован авторами из источника литературы [62] с разрешения © Elsevier. 17.04.2024.

<sup>2</sup> Таблица заимствована авторами из источника литературы [54] с разрешения ©American Chemical Society, 2010. 16.04.2024.

Таблица 11

Влияние температуры (450–600°C), количества катализатора (0–10 мас%) на состав продуктов (%) пиролиза отходов полиэтилентерефталата (время пребывания летучих соединений 20 с) [63]<sup>1</sup>

| Температура, °C                 | 450   |       |       | 525   | 600   |       |       |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Катализатор/сырье               | 0     | 3     | 10    | 0     | 0     | 3     | 10    |
| Стирол                          | 0.59  | 1     | 0.4   | 0.79  | 1.22  | 0.48  | 0.45  |
| Ацетофенон                      | 1.84  | 2.21  | 1.05  | 1.21  | 2.1   | 1.6   | 1.1   |
| Метоксибензиловый спирт         | 0.9   | 0.88  | 0.04  | 0.06  | 0.08  | 0.92  | 0.45  |
| Бензоат                         | 1.36  | 3.15  | 0.99  | 2.73  | 3.22  | 1.75  | 0.72  |
| Бензойная кислота               | 27.13 | 27.53 | 25.24 | 23.91 | 31.64 | 19.02 | 25.91 |
| Ацетилбензойная кислота         | 1.66  | 2.93  | 1.18  | 1.95  | 5.88  | 2.81  | 2.86  |
| Другие ароматические соединения | 1.82  | 3.71  | 2.69  | 3.62  | 5.21  | 4.15  | 6.47  |
| Ароматические соединения        | —     | 77%   | —     | 70%   | —     | 71%   | —     |
| Олефины                         | —     | 22%   | —     | 30%   | —     | 28%   | —     |

Примечание. «—» — не обнаружено.

бензо(а)пирен, бензо(е)пирен, бензо(ghi)перилен и бензофлуорантены].

Путем карбонизации неконденсируемых газов, образуемых при первоначальном пиролизе полиэтилентерефталата при 500°C и дальнейшем каталитическом риформинге при 400°C, над Ni/CaCO<sub>3</sub> в работах [65, 66] и карбонизации полимера при 900°C в инертной атмосфере [67] были получены наноструктурированные пористые углеродные частицы, которые используют при создании электродных материалов. В [68] полиэтилентерефталат был преобразован в графит с помощью пиролиза при 900°C с последующей каталитической графитизацией при 2400°C в присутствии бора. Переработка отходов полимера путем пиролиза при 500°C в среде N<sub>2</sub> с последующей химической активацией в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [69] приводит к образованию активированного пористого угля, имеющего иерархическую структуру, который может быть использован в качестве компонента композитного катодного материала Li–S аккумуляторов.

Каталитическое *in situ* разложение отходов полиэтилентерефталата в присутствии  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавлением мочевины в вертикальном реакторе исследовали в [70] (500–700°C, скорость нагрева 10, 20 и 30 град·мин<sup>–1</sup>, Ar). На первой стадии (140–320°C) около 60% мочевины разлагается с образованием NH<sub>3</sub> и HCNO. Повышение температуры (320–500°C) приводит к разложению HCNO, биуретанов до NH<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub>. С увеличением доли мочевины в смеси с массовым соотношением от 0.5:1 до 2:1 выход нитри-

лов (терефталонитрил, бензонитрил) растет с 14.57 до 33.66%, селективность первого превышает 90%. Варьирование температуры процесса показало, что оптимальной является 550°C — выход нитрилов достиг 38.7% (селективность терефталонитрила 85%), повышение температуры до 700°C приводит к снижению доли нитрилов в продуктах до 17%.

Пиролиз же отходов полимера (бутылки) в атмосфере CO<sub>2</sub> в кварцевой трубке [71] сопровождался образованием большего количества газообразных продуктов по сравнению с пиролизом в N<sub>2</sub> (71.5 и 63.8 мас% соответственно), тогда как доля масла снижалась (13.3 и 21.6 мас%). Значительно повлияла природа продувочного газа и на состав пиролизного масла: выход производных бензола снизился с 65.1 (N<sub>2</sub>) до 59.2 мас% (CO<sub>2</sub>), содержание линейных углеводородов, наоборот, увеличилось с 3.6 до 13.9 мас%, доля кислот уменьшилась с 9.4 до 6.9 мас%. Проведение процесса пиролиза отходов полиэтилентерефталата в атмосфере H<sub>2</sub>, так называемое ожигание [72], в микрореакторе (500°C, скорость нагрева 5 град·мин<sup>–1</sup>, 1 ч) способствовало росту выхода жидкого продукта (27% в среде H<sub>2</sub> и 15% в среде N<sub>2</sub>) за счет снижения доли твердой фракции (41 и 53% соответственно), тогда как выход газовой фракции не изменялся (32%). Основными компонентами газовой фракции при N<sub>2</sub> являлись метан (50%), этан (16%), пропан (16%), в незначительных количествах были образованы этилен, пропилен, бутены и бутаны. Использование же H<sub>2</sub> в качестве реакционной среды сопровождалось большим выделением пропана (25%), доля метана составила 52%, пропана — 18%, бутены и бутаны — 5%. Также H<sub>2</sub> оказал влияние и на состав пиролизно-

<sup>1</sup> Таблица заимствована авторами из источника литературы [63] с разрешения © Elsevier. 17.04.2024.

го масла: доля ароматических соединений снизилась с 32.7 до 22 мас% (концентрация ароматических соединений с одним бензольным кольцом уменьшилась с 11.1 до 8.2 мас%, с двумя бензольными кольцами — с 13.9 до 11.4 мас%, с тремя бензольными кольцами — с 7.7 до 2.4 мас%).

### Двустадийная переработка отходов полиэтилентерефталата

В работе [73] каталитическому риформингу в трубчатом реакторе с неподвижным слоем в присутствии HZSM5-70 и NiO/HZSM5-70 подвергали масло ( $\rho = 878 \text{ кг} \cdot \text{м}^3$ , вязкость — 1.85 сСт), полученное в результате пиролиза 2 кг отходов полиэтилентерефталата в ректоре периодического действия (450°C, скорость нагрева 40 град·мин<sup>-1</sup>, 3 ч, N<sub>2</sub>). Увеличение содержания пропитки NiO в катализаторе с 2 до 10 мас% позволило повысить выход газовой фракции с 41.85 до 51.75%, повышение температуры с 400 до

500°C — с 47.37 до 57.8%, увеличение массы катализатора (1–5% по массе) — с 45.3 до 55.04%. Жидкий продукт, полученный в результате процесса в отсутствие катализатора, содержал больше кислородсодержащих продуктов (кетонов, спиртов и кислот) по сравнению с продуктами, образованными в присутствии катализаторов (рис. 4). Пропитка 10 мас% NiO катализатора HZSM5-70 приводила к формированию большего количества кислотных центров Льюиса и Бренстеда в катализаторе по сравнению с HZSM5-70, каталитические свойства которых в процессах дегидратации, декарбоксилирования и декарбонилирования способствовали значительному снижению доли кислородсодержащих соединений в пиролизном масле. Увеличение образования бензиновой фракции (C<sub>5–12</sub>) за счет снижения доли дизельной фракции (C<sub>13–19</sub>) и доли тяжелых летучих продуктов (C<sub>20+</sub>) объясняется процессом случайного разрыва C—C-связей макромолекулярных полимеров с образованием углеводородов с более короткой длиной цепи.

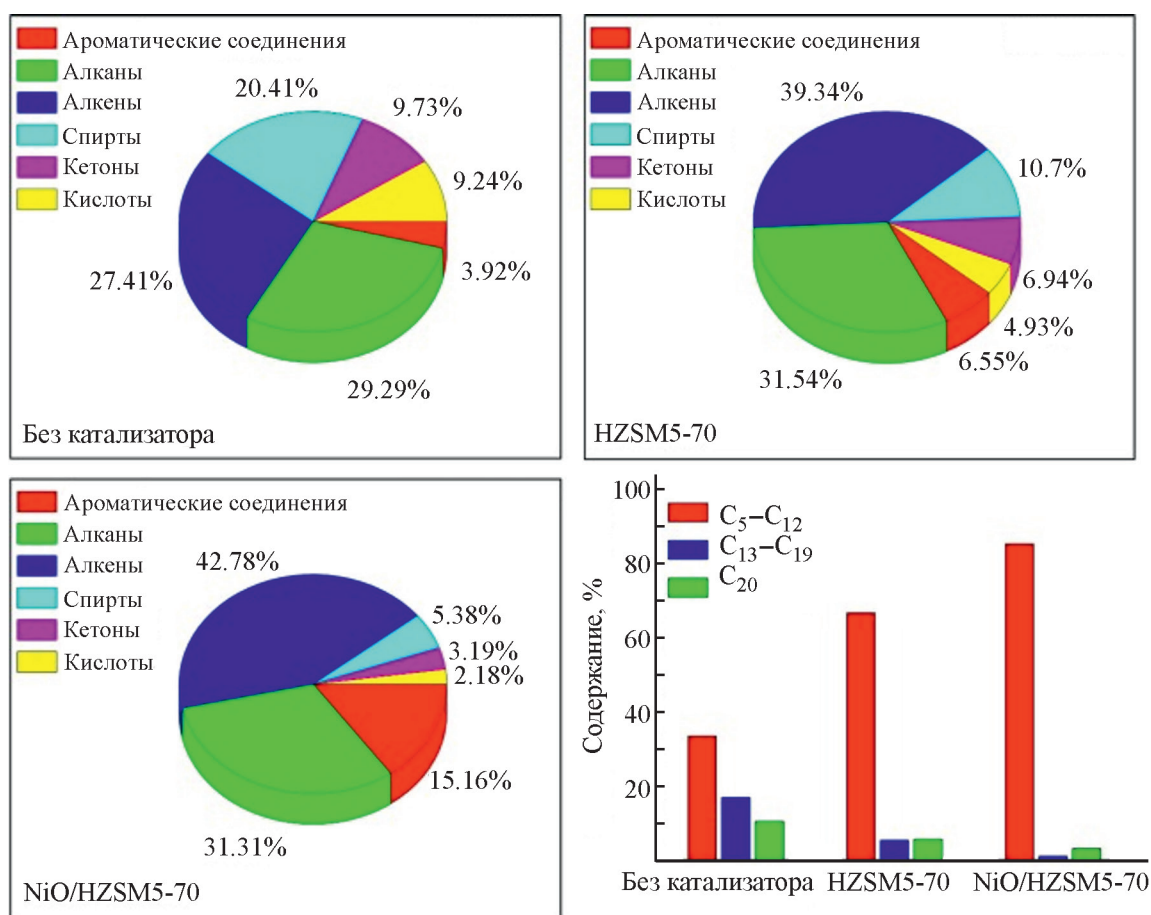


Рис. 4. Распределение относительных соединений из жидких продуктов (класс соединений и селективность углеводородной фракции) [73].<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Рисунок заимствован авторами из источника литературы [73] с разрешения © Elsevier. 17.04.2024.

В процессе пиролиза отходов полиэтилентерефталата в двухступенчатой реакторной системе с неподвижным слоем ( $500^{\circ}\text{C}$ , скорость нагрева  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ , массовое соотношение сырье:катализатор = 1:2) [74] выделяющиеся летучие соединения на первом этапе подвергались каталитическому крекингу в присутствии цеолитного катализатора ZSM-5 с образованием 39.6% полукокса, 38.1% масла и 24.4% газа, состоящего из  $\text{CO}_2$ , углеводородов  $\text{C}_{1-4}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ . Пиролизное масло содержало ароматические соединения (100%), кислородсодержащие соединения (11%), в основном терефталевую и бензойную кислоты, углеводороды (89%),  $\text{C}_{5-12}$  (96.5%),  $\text{C}_{13+}$  (3.5%), ароматические соединения с одним бензольным кольцом (61.9%) и с двумя (34.6%).

### Некаталитический пиролиз смеси полимеров

Поскольку в легкой, пищевой, текстильной промышленности, в строительной отрасли, в машиностроении, в медицине используют, как правило, не чистый полиэтилентерефталат, а его смеси с другими полимерами, такими как полиамиды [75, 76], поливинилхлорид [77, 78], полимеры, содержащие бромированные антипирены [79–81], полиэтилен [82], полипропилен [83] и др., возникают сложности при совместной переработке отходов полиэтилентерефталата с другими полимерами, одним из вариантов утилизации которых является пиролиз [75–87].

Снижение температуры максимального разложения смесей полиэтилентерефталат:полиамид-6 (массовое соотношение = 3:1, 1:1, 1:3) [75, 76] по сравнению с температурой разложения чистых полимеров обусловлено синергическим эффектом взаимодействия полимеров при их совместной переработке:  $T_{\text{max}}$  (полиэтилентерефталат) =  $428.9^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{max}}$  (полиамид-6) =  $439.6^{\circ}\text{C}$ , в то время как  $T_{\text{max}}$  смесей полимеров с соотношением 3:1, 1:1, 1:3 составляет  $401.9$ ,  $384.2$  и  $389.9^{\circ}\text{C}$  соответственно при скорости нагрева  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Увеличение скорости нагрева до  $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$  приводит к повышению температуры максимального разложения до  $457.2$ ,  $437.4$  и  $445.1^{\circ}\text{C}$  для смесей полимеров с 3:1, 1:1, 1:3 и до  $469.5^{\circ}\text{C}$  для полиэтилентерефталата и  $490.1^{\circ}\text{C}$  для полиамида-6. В процессе пиролиза смеси полимеров в результате взаимодействия первичных и вторичных аминов с соединениями, содержащими карбоксильную группу, образуются амиды, которые в свою очередь подвергаются реакции дегидратации с выделением бензонитрила, 2-метилбензонитрила, 4-цианобензойной кислоты, которые не были обнаружены при разложении чистых полимеров.

Быстрый пиролиз смеси полиэтилентерефталата и полиамида-6,6 (массовое отношение = 1:1) и при  $500^{\circ}\text{C}$  [76] приводит к образованию различных бензонитрилов, амидов и аминов, продуктов взаимодействия промежуточных соединений в результате разложения обоих полимеров: бензонитрила, метилбензонитрила, этилбензонитрила, дицианбензола, бензамида, цианобензойной кислоты, N-гексилбензамида, 4-формилбензонитрила, его N-алкильного ряда от метила до гексила. Так, например, в результате взаимодействия бензойной кислоты из полиэтилентерефталата и 1-гексанамина из полиамида-6,6 формируется N-гексилбензамид.

Влияние поливинилхлорида на разложение полиэтилентерефталата (50 мас%:50 мас%) было изучено в [77] при  $450^{\circ}\text{C}$  в лабораторном автоклаве. Поскольку при низких температурах (до  $350^{\circ}\text{C}$ ) сначала протекает дегидрохлорирование поливинилхлорида, выделяющийся  $\text{HCl}$  начинает взаимодействовать со звеньями полиэтилентерефталата, дегградация которого происходит уже при  $450^{\circ}\text{C}$ , с образованием хлорированных сложных эфиров. В результате пиролиза смеси полимеров (1:1) полученные продукты представляли собой бис-(2-хлорэтокси)-метан (0.8%), этиловые эфиры 4-хлор- и 3-хлорбензойной кислоты (<0.3), 2-хлорэтиловый эфир бензойной (11.2%), 4-метилбензойной (2.2%), 4-хлорбензойной (0.4%), 4-формилбензойной (6.3%) кислот, 2-хлорэтил-метиловый эфир (1.3%), 2-хлорэтил-этиловый эфир (12.1%), моно- (5.4%) и ди-2-хлорэтиловый эфир (30.4%) терефталевой кислоты. Образование хлорэфиров обусловлено взаимодействием выделяющегося  $\text{HCl}$  с терефталевой и бензойной кислотами и последующим их разложением (X) [78].

Медленный пиролиз смеси полиэтилентерефталата и поливинилхлорида (50 мас%:50 мас%) при  $350^{\circ}\text{C}$  в реакторе с неподвижным слоем приводил к образованию 0.54% 2-хлорэтилбензоата, 0.14% 2-хлорэтилового эфира и 58.08% ди(2-хлор)этилового эфира терефталевой кислоты в масле (скорость нагрева  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$ ) [78]. Таким образом, доля хлорорганических соединений в жидком продукте достигала 58.75%.

Добавление полиэтилентерефталата к бромированному полистиролу, содержащему 10.8% брома в виде декабромдифенилового оксида и синергиста оксида сурьмы (5%), приводило к снижению среднего углеродного числа пиролизных продуктов с 12.5 до 9.1 [79]. Основными компонентами жидких продуктов являлись углеводороды  $\text{C}_{7-25}$  с пиками  $\text{C}_9$  и  $\text{C}_{17}$ , соответствующие мономеру и димеру стирола. Наличие полиэтилентерефталата в термическом про-



цессе разложения смещает образование компонентов пиролизного масла в сторону низкомолекулярных продуктов, что обусловлено взаимодействием мономерных звеньев полимеров. При термическом пиролизе чистого бромированного полистирола основным бромсодержащим соединением являлся  $\text{SbBr}_3$  в пиролизном масле (114 000 ppm). Присутствие полиэтилентерефталата (20 мас%) подавило образование  $\text{SbBr}_3$  в жидкой фазе (данный бромид был обнаружен в твердом остатке), но в масле был идентифицирован бромбензол и растворенный  $\text{HBr}$  (43 700 ppm).

Перекрывание температурных диапазонов разложения полиэтилентерефталата и бромированной эпоксидной смолы в результате их совместного пиролиза (800°C, скорость нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>,  $\text{N}_2$ ) [80] приводит к усилению взаимодействия радикалов и промежуточных продуктов: количество бромированных фенолов, образующихся в результате совместного пиролиза, превышает их количество, полученное при разложении только эпоксидной смолы.

В работе [81] изучался синергический эффект, наблюдаемый при разложении различных смесей акрилонитрилбутадиен-стирольного сополимера, содержащего антипирент на основе бромированной эпоксидной смолы и синергиста  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , полиэтилентерефталата и поливинилхлорида в пиролизере при 600°C. Среди пиролизных продуктов обнаружено более 40 галогенсодержащих органических соединений, образование которых обусловлено взаимодействием мономеров и галогенов между собой.

При разложении бромированного полимера в качестве галогенорганических соединений образуются продукты взаимодействия брома с мономерными звеньями сополимера — бромметан, бромэтилен, бромбензол, бромтолуол, бромфенол, дибромтолуол, дибромфенол, трибромфенол, а также продукты разложения антипирена — бромированные бисфенолы А. Добавление к акрилонитрилбутадиен-стирольному сополимеру полиэтилентерефталата приводит к об-

разованию помимо указанных ранее компонентов бромированных соединений (I–V), структура которых представлена на рис. 5.

Взаимодействие  $\text{HCl}$ , выделяемого из поливинилхлорида [77], с продуктами разложения полиэтилентерефталата протекало с образованием хлорэтилена, хлорбензола, хлорбензойной кислоты и хлорированных соединений (I–V) [81]. Отщепление одного или нескольких атомов  $\text{Br}$  в молекуле антипирена приводит к выделению бромзамещенных фенолов, а посредством реакции выделяемого брома и хлора и метильного, этильного и фенильного радикалов, формирующихся при быстром пиролизе полимеров, образуются бром-/хлорметан, этилен, бензол и т. д. Поскольку хлора в поливинилхлориде содержится больше, чем брома в бромированном сополимере, то и количество образованных хлорированных продуктов будет превышать количество бромированных при пиролизе смеси, состоящей из полиэтилентерефталата, поливинилхлорида и бромированного акрилонитрилбутадиен-стирольного сополимера.

Снижение температуры максимальной массопотери при разложении отходов многослойной упаковки пищевых продуктов, внешний слой которой содержит полиэтилентерефталат, внутренний — полиэтилен, до 438°C по сравнению пиковой температурой полиэтилентерефталата (452°C) и полиэтилена (485°C) связано с синергическим эффектом [82]. Уменьшение концентрации алифатических углеводородов в продуктах пиролиза отходов с повышением температуры (табл. 12) можно объяснить усилением процесса циклизации при более высоких температурах (>750°C), что в свою очередь приводит к росту выхода алициклических и моноароматических углеводородов. Образование средне- (1-нонанол, 1-ундеканол, 1-додеканол, 1-тетрадеканол, 1-пентадеканол) и длинноцепочечных спиртов (гексакозанол, гептакозанол, октакозанол) может быть связано с реакци-

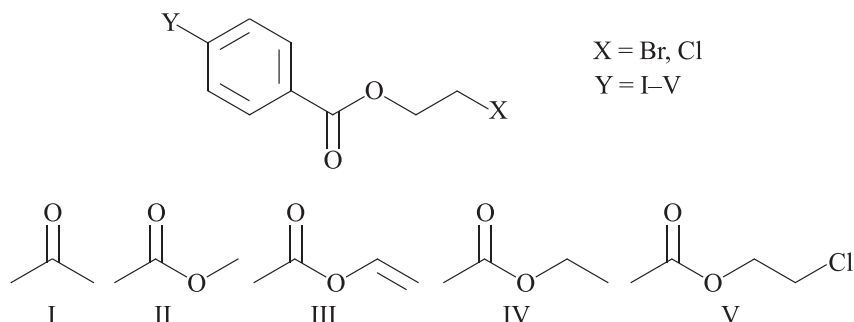


Рис. 5. Структура хлорированных и бромированных соединений, образуемых в результате пиролиза полиэтилентерефталата и бромированного акрилонитрилбутадиен-стирольного сополимера.

Таблица 12

Продукты быстрого пиролиза отходов многослойной упаковки пищевых продуктов (450–900°C, скорость нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>, 90 с, N<sub>2</sub>) [82]<sup>1</sup>

| Функциональные группы                | 550°C | 650°C | 750°C | 850°C |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Алканы                               | 13.6  | 4.5   | 5.1   | 1.7   |
| Алкены                               | 9.8   | 32.5  | 19.0  | 29.2  |
| Алкадиены                            | 8.0   | 11.1  | 14.7  | 10.8  |
| Спирты                               | 30.3  | 14.2  | 35.8  | 19.5  |
| N-Содержащие соединения              | 9.9   | 9.7   | 1.2   | 5.0   |
| Алициклические соединения            | 3.2   | 4.1   | 6.4   | 12.7  |
| Бензол, толуол, ксилол, этилбензол   | 0.2   | 0.5   | 3.3   | 8.6   |
| Кислородные ароматические соединения | 1.9   | 0.8   | 1.5   | 2.8   |

ей длинноцепочечных углеводородных фрагментов полиэтилена с кислородсодержащими фрагментами полиэтилентерефталата. Образование азотсодержащих соединений, в том числе капролактама, можно объяснить наличием полиамидов, которые добавляют в полимерный материал для влагостойкости.

Совместный пиролиз смеси полипропилена и полиэтилентерефталата (450°C, скорость нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>, скорость потока пара 0.05, 0.1, 0.2 и 0.4 мл·мин<sup>-1</sup>, скорость потока N<sub>2</sub> 30 мл·мин<sup>-1</sup>) в атмосфере пара приводит к ингибированию чрезмерного разложения полиэтилентерефталата, что способствует росту выхода терефталевой кислоты [83]. При паровом пиролизе чистого полиэтилентерефталата выход твердого остатка составляет 72.5%, который увеличивается при добавлении полипропилена (массовое соотношение полипропилена и полиэтилентерефталата = 1:5) и достигает 85%, выход чистой терефталевой кислоты при этом составляет 67.1%. При разложении чистого полиэтилентерефталата образуется 59.2 об% CO<sub>2</sub> и 31.6 об% CO, тогда как добавка полипропилена приводит к большему выделению CO (62.8 об%) по сравнению с CO<sub>2</sub> (26.8 об%). Разложение смеси в атмосфере пара сопровождается выделением большего количества CO<sub>2</sub> (47.8 об%), меньшего количества CO (27.2 об%) и ростом выхода пропилена с 1 до 13.8 об%. Это указывает на то, что во время совместного пиролиза полимеров полипропилен крекируется до пропилена благодаря каталитическому эффекту терефталевой кислоты.

Пиролиз смеси полистирола, полиэтилена, полипропилена и полиэтилентерефталата в массовом соотношении 2:1:1:1 приводил к образованию 42 мас%

газовой фракции, 40 мас% масла и 18 мас% полукокса (1 кг, 450°C, скорость нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>, 75 мин) [84]. В составе пиролизного масла были обнаружены терефталевая кислота (18.3%), октадекаметилциклонасилоксан (13.4%), эйкозаметилциклодекасилоксан (7.9%), стигмаста (7%), бета-ситостерин (5.8%), фенантрен (5.3%), фенол (5%), бифенил (4.2%) и 5'-фенил-терфенил (3.1%).

Разложение смеси, состоящей из 45 мас% полиэтилена, 20 мас% полипропилена, 20 мас% полистирола и 15 мас% полиэтилентерефталата, в реакторе с псевдоожиженным слоем SiO<sub>2</sub> при 600°C в атмосфере N<sub>2</sub> протекает с образованием до 45% масла, основными компонентами которого являлись C<sub>5</sub>–7-алифатические соединения, и 36% воска [85]. Высокие выходы стирола обусловлены разложением полистирола в составе смеси. Проведение процесса в атмосфере пара (соотношение пар:N<sub>2</sub> = 2:1) способствовало незначительному росту выхода масла, доля ароматических соединений в котором увеличилась до 16%, а именно за счет роста выхода стирола. Преобладающими продуктами газовой фазы во всех случаях являлись бутены. Повышение температуры процесса пиролиза до 700°C привело к увеличению выхода газовой фракции до 51% в основном благодаря процессу крекинга, сопровождающегося выделением больших количеств метана, этилена, пропилена и бутенов, в среде N<sub>2</sub> и до 60% в среде пара и соответственно снижению выхода фракции воска. В результате процессов ароматизации и карбонизации, протекающих при повышенных температурах, были образованы ксилолы, различные нафталины, бифенилы, увеличился выход бензола и толуола, в то время как алифатических соединений с C<sub>9</sub>, C<sub>13</sub>–17 обнаружено не было.

При повышении температуры мгновенного пиролиза от 550 до 600°C модельной смеси (30 мас%

<sup>1</sup> Таблица заимствована авторами из источника литературы [82] с разрешения © Elsevier. 17.04.2024.

полипропилена, 45 мас% полиэтилена, 10 мас% полистирола, 15 мас% полиэтилентерефталата) в атмосфере He [39] наблюдается рост доли жидкой и газовой фракций соответственно с 26 до 32 мас% и с 61 до 63 мас% и снижение доли фракции воска с 11 до 3 мас%, что можно объяснить увеличением количества свободных радикалов при добавлении полистирола в смесь, за счет чего ускоряется процесс разложения полимеров. При 550°C происходит образование новых продуктов, которые не были обнаружены при разложении отдельных полимеров, таких как 4-метил-3-пентен-2-ол и 1,4-циклогексадиен. Ароматические соединения составляют 59 мас% пиролизного масла, полученного при 550°C. Повышение температуры с 550 до 600°C приводит к увеличению количества C<sub>7</sub>-соединений, а именно толуола, с 24 до 61 мас%, тогда как количество бен-

зола и стирола снижается с 13 до 6 и с 16 до 7 мас% соответственно.

В работах [86, 87] был проведен пиролиз полиэтилентерефталата, а также его смеси (табл. 13) с другими полимерами (полипропилен, полистирол, полиэтилен, поливинилхлорид) в лабораторном вертикальном двухкамерном реакторе при трех температурах (500, 700, 900°C) для сравнения качественного и количественного состава газовой фракции.

Во всех экспериментах повышение температуры приводило к росту выхода газообразных продуктов посредством крекинга компонентов жидкой фазы и в основном соединений, входящих в состав твердого остатка (табл. 13). Благодаря наличию в смесях других полимеров помимо полиэтилентерефталата были получены углеводороды, содержащие от 3 до 6 атомов углерода, которые при пиролизе чистого

Таблица 13

Выход пиролизных фракций, полученных при пиролизе полиэтилентерефталата и смесей, содержащих полимер, состав газовой фазы в зависимости от температуры (0.5 г, 1 ч, скорость потока He 200 мл·мин<sup>-1</sup>, 500–900°C) [87]<sup>1</sup>

| Выход, %                       | ПЭТ   |       |       | Смесь 1 |       |       | Смесь 2 |       |       | Смесь 3 |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|---------|-------|-------|---------|-------|-------|
|                                | 500°C | 700°C | 900°C | 500°C   | 700°C | 900°C | 500°C   | 700°C | 900°C | 500°C   | 700°C | 900°C |
| Газы                           | 18.8  | 31.6  | 56.4  | 9.3     | 27.6  | 53.4  | 13.4    | 30.9  | 54.7  | 10      | 31.2  | 56.5  |
| Масло                          | 17.8  | 14.4  | 14.6  | 17.6    | 23.8  | 24.2  | 12.9    | 17.5  | 21.3  | 11.7    | 21.6  | 19.7  |
| Остаток                        | 63.4  | 54    | 29.1  | 73.3    | 48.6  | 22.3  | 73.7    | 51.6  | 24    | 78.3    | 47.2  | 23.7  |
| Газовая фракция                |       |       |       |         |       |       |         |       |       |         |       |       |
| CO                             | 37.8  | 41.2  | 34.5  | 35      | 15.1  | 11.3  | 41.3    | 19.5  | 13.8  | 33      | 13.4  | 10.2  |
| H <sub>2</sub>                 | 6.7   | 12.7  | 19.5  | —       | 7.4   | 19.2  | —       | 8.4   | 13.5  | —       | 6.8   | 14.6  |
| CH <sub>4</sub>                | 1.2   | 7.5   | 9.7   | 5.3     | 14    | 25    | 5.5     | 13.8  | 22.9  | 5.9     | 14.5  | 22.7  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  | 3.3   | 4.4   | 2.5   | 3.8     | 15.7  | 22.7  | 4       | 14.4  | 22.5  | 5       | 18.6  | 17.1  |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | 0.1   | 0.3   | 0.1   | 3.2     | 6.7   | 4     | 2.6     | 6.8   | 4     | 3.8     | 7.1   | 3.5   |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>  | 0.2   | 0.4   | 0.1   | 9.3     | 16.7  | 9.1   | 5.5     | 13.1  | 9.2   | 8.8     | 15.6  | 10    |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | —     | —     | —     | 2.3     | 1.4   | 0.6   | 1.9     | 1.6   | 0.3   | 3.1     | 1.6   | 0.4   |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>  | 0.1   | 0.1   | —     | 2.1     | 8.5   | 4.1   | 1.5     | 5.6   | 4.2   | 2.9     | 8.7   | 4.9   |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | —     | —     | —     | 1.2     | 0.8   | 0.3   | 1.1     | 0.8   | 0.3   | 1.9     | 1     | 0.4   |
| C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>  | —     | —     | —     | 8.2     | 2.5   | 0.5   | 4.2     | 1.8   | 0.6   | 6.5     | 2.1   | 0.7   |
| C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> | —     | —     | —     | 1.1     | 2.1   | 0.5   | 0.4     | 1.4   | 0.6   | 1.4     | 2.8   | 0.7   |
| C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | —     | —     | —     | —       | 0.7   | 0.4   | —       | 0.6   | 0.4   | —       | 0.9   | 0.4   |
| C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> | —     | —     | —     | 2.8     | 2.2   | —     | 1.2     | 1.6   | 0.2   | 2.2     | 1.3   | 0.2   |
| CO <sub>2</sub>                | 49.8  | 33    | 25.6  | 25.6    | 6.1   | 2.4   | 30.9    | 10    | 7.6   | 25.5    | 5.1   | 4.3   |

Примечание. «—» — не обнаружено; ПЭТ — полиэтилентерефталат; смесь 1 — 16.9 мас% полиэтилентерефталата, 22.83 мас% полипропилена, 32.57 мас% полиэтилена, 6.13 мас% поливинилхлорида, 21.56 мас% полистирола; смесь 2 — 22.88 мас% полиэтилентерефталата, 14.89 мас% полипропилена, 31.97 мас% полиэтилена, 14.05 мас% поливинилхлорида, 16.2 мас% полистирола; смесь 3 — 15.35 мас% полиэтилентерефталата, 17.95 мас% полипропилена, 48.33 мас% полиэтилена, 7.16 мас% поливинилхлорида, 11.21 мас% полистирола.

<sup>1</sup> Таблица заимствована авторами из источника литературы [87] с разрешения © Elsevier. 17.04.2024.

полимера не образовывались. Среднее содержание углеводородов при разложении полиэтилентерефталата не превышало 10%, тогда как при пиролизе смесей достигало 59.24% (1), 51.5 (2) и 62.2 (3). В газовой фракции преобладал метан, содержание которого увеличивалось с повышением температуры: до 9.7% при пиролизе полиэтилентерефталата, до 25% — смеси 1, до 22.9% — смеси 2 и до 22.7% — смеси 3. Также с ростом температуры растет выход водорода (его значение равно нулю при пиролизе смесей при 500°C) и падает доля CO<sub>2</sub>, образование которого происходит благодаря разрыву метоксикарбонильной связи полиэтилентерефталата, входящего в состав каждой из смесей.

### Каталитический пиролиз смеси полимеров

В присутствии цеолита HZSM-5 [26] совместный пиролиз смеси полиэтилена (полимера с высоким содержанием водорода) и полиэтилентерефталата (полимера с дефицитом водорода) сопровождается образованием большего количества ароматических углеводородов (бензол, толуол, этилбензол, стирол, индан, инден, 1,2,3-триметилбензол и др.) по сравнению с пиролизом отдельных полимеров. Так, в процессе мгновенного сопиролиза полиэтилена и полиэтилентерефталата в продуктах были идентифицированы флуорен, 3-метил-1Н-инден и 2-метилантрацен, которые в продуктах разложения отдельных

полимеров получены не были, что указывает на определенный синергический эффект. Снижение выхода кокса, СО и алифатических алканов и олефинов при совместном разложении полимеров связано с тем, что радикалы водорода, образующиеся при ароматизации олефинов из полиэтилена, и алкены взаимодействовали с бензильными радикалами из полиэтилентерефталата с образованием алкилированных бензолов.

Влияние скорости нагрева и наличия катализатора FCC исследовали при пиролизе смеси полиэтилентерефталата и полиэтилена низкой плотности, доля первого в которой составляла 27.1% [88]. На первом этапе проводился пиролиз смеси (медленный: скорость нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup> до 500°C, 30 мин; быстрый пиролиз: 500°C, 30 мин), продукты которого облагораживали в присутствии катализатора FCC. При некаталитическом пиролизе больший выход пиролизного масла достигается в режиме медленного нагрева, тогда как присутствие FCC способствует снижению выхода масла на 12.7 и 13.3 мас% в процессе медленного и быстрого пиролиза (рис. 6, а). Медленный нагрев смеси способствует процессу карбонизации продуктов разложения восков из полиэтилентерефталата, что приводит к росту выхода полукокса. Более низкие концентрации кислородсодержащих соединений в маслах и восках каталитического пиролиза смеси в режиме быстрого нагрева указывают на большую дезоксигенирующую способность отработанного катализатора FCC (рис. 6, б).

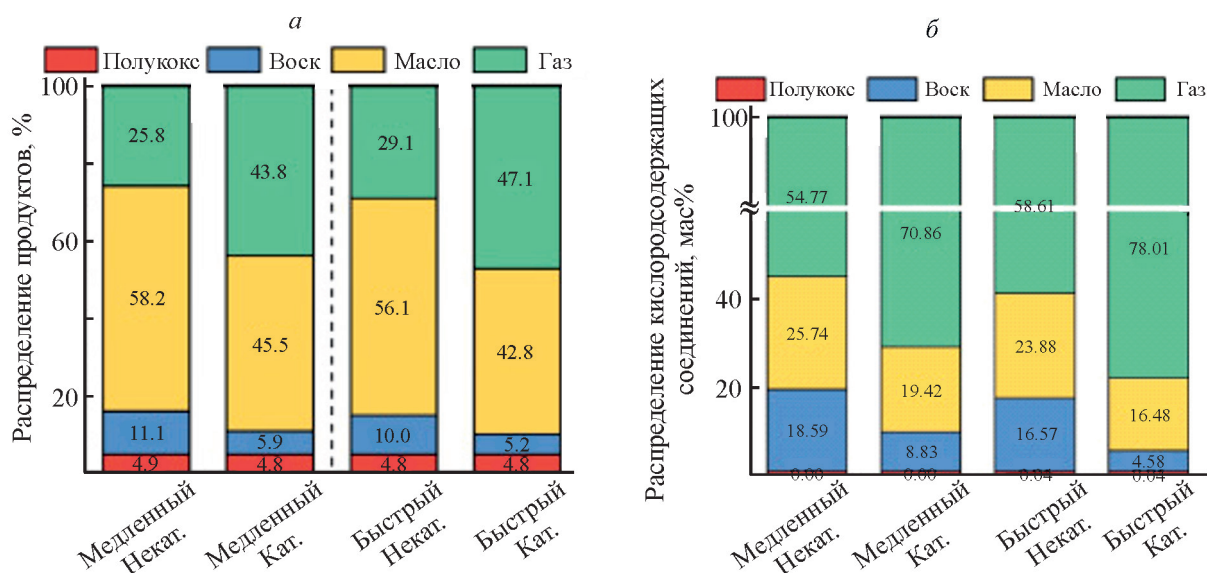


Рис. 6. Распределение продуктов пиролиза смеси полиэтилентерефталата и полиэтилена низкой плотности (а), баланс кислорода в продуктах пиролиза смеси полиэтилентерефталата и полиэтилена низкой плотности (б) (500°C) (некат. — некаталитический, кат. — каталитический пиролиз) [88].<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Рисунок заимствован авторами из источника литературы [88] с разрешения © Elsevier. 17.04.2024.

Доля алифатических соединений в пиролизном масле составляет более 70 мас%, а доля кислородсодержащих соединений — более 15 мас%. Кислотные центры Льюиса и Бренстеда катализатора FCC способствуют процессам циклизации и дезоксигенации алифатических и кислородсодержащих соединений, благодаря чему растет выход ароматических соединений. Наименьшее количество кислородсодержащих соединений и наибольшее количество ароматических соединений наблюдаются при быстром каталитическом пиролизе, что указывает на выраженный каталитический эффект катализатора FCC в режиме быстрого нагрева.

Влияние полиэтилентерефталата на каталитический пиролиз полистирола над 20 мас% Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в кварцевом реакторе исследовали в [89]. Добавка полиэтилентерефталата приводила к снижению доли пиролизного масла до 76.4% в случае смеси, содержащей 10% полимера, и до 22.5% в случае смеси, в которой доля полиэтилентерефталата составляла 30%, по сравнению с 92.7% при пиролизе чистого полистирола за счет увеличения газообразных продуктов. Основными компонентами во всех экспериментах являлись C<sub>6</sub>-9-соединения, имеющие в составе бензольное кольцо, поскольку и полистирол, и полиэтилентерефталат содержат ароматическое кольцо в своей структуре. Добавление 10 мас% полиэтилентерефталата к полистиролу способствует резкому росту выхода димеров стирола (до 18.5%), тогда как при пиролизе чистого полимера в продуктах преобладал в основном стирол. Взаимодействие бензильных радикалов, образующихся в результате крекинга полиэтилентерефталата, и этилена/ацетиленов из полистирола (основной компонент разложения стирола) путем реакций сшивания, изомеризации, циклизации и ароматизации в присутствии катализатора приводило к образованию новых органических соединений — замещенных алкилированных бензолов, нафталинов, антраценов, фенантрена, терфенилов и бис-бензолов, содержащих от 10 до 24 атомов углерода.

Пиролиз отходов многослойной упаковки пищевых продуктов, состоящей из полиэтилентерефталата и полиэтилена (450–850°C, скорость нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>, 90 с, N<sub>2</sub>) [82], в присутствии цеолитов HZSM-5, HY и H $\beta$  приводит к существенному росту выхода моно- и полициклических ароматических углеводородов по сравнению с некаталитическим процессом. Доля моноциклических ароматических углеводородов, таких как бензол, толуол, этилбензол и ксилол, при использовании цеолитов снижалась в ряду HZSM-5 (14.9 мас%) > HY (8.1 мас%) > H $\beta$  (7.8 мас%) при 650°C, что связано с наличием и плотностью кислотных центров, способствующих реакци-

ям ароматизации и бимолекулярной конденсации, и размером пор катализатора. Высокую селективность (48%) по отношению к алифатическим углеводородам C<sub>3</sub>-7 (изобутан, изопентан, пентан, 1,1-диметилциклопропан, метилпентаны, 2,3-диметил-1-бутен, метилциклопентан) продемонстрировал HY, обладающий меньшим размером пор по сравнению с HZSM-5 и H $\beta$ . Высокое количество полициклических углеводородов (25.1%), образующихся с использованием H $\beta$ , можно объяснить наличием относительно большего количества сильных кислотных центров и большим размером пор, чем у цеолитов HZSM-5 (12.4%) и HY (6.4%). Исследование условий пиролиза показало, что максимальный выход бензола, толуола, этилбензола и ксилолов (16.1 мас%) достигался в присутствии HZSM-5 при температуре 550°C и массовом соотношении сырья и катализатора 1:15.

Свободные радикалы, образующиеся при разложении вязких волокон, способствуют разложению и деполимеризации полиэтилентерефталата в процессе сопиролиза, что приводит к снижению его начальной температуры разложения [90]. В результате процесса дезоксигенации продуктов перекрестного взаимодействия промежуточных продуктов разложения полимеров существенно снижалось содержание кислородсодержащих продуктов, а именно фенолов и спиртов, кислот и сложных эфиров, альдегидов и кетонов и фуранов. В присутствии катализатора ZSM-5 образование моноциклических ароматических углеводородов росло с 32.87 до 74.27%, тогда как доля полициклических ароматических углеводородов падала с 67.11 до 25.71%, что указывает на определенную селективность ZSM-5.

В результате каталитического пиролиза смеси полипропилена и полиэтилентерефталата в присутствии 20 мас% TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> в вертикальном трубчатом реакторе образуется до 70% масла, в котором преобладали C<sub>8</sub>- и C<sub>18</sub>+-углеводороды (425°C, N<sub>2</sub>) [91]. Их доля росла с повышением количества полиэтилентерефталата в пиролизуемой смеси. Добавление катализатора в систему и увеличение соотношения со смесью приводит к большему образованию газообразных продуктов, в основном C<sub>3</sub>-5, за счет крекинга компонентов пиролизного масла.

Основными компонентами жидких продуктов пиролиза бромированного ударопрочного полистирола и полиэтилентерефталата являлись углеводороды C<sub>7</sub>-25 с пиками C<sub>9</sub> и C<sub>17</sub>, соответствующие мономеру и димеру стирола [79]. Использование катализаторов-сорбентов HBr привело к значительному снижению доли брома в продуктах — до 24 500 ppm над Ca/C и до 15 800 ppm над Fe/C по сравнению с пиролизом

чистого бромированного полистирола (114 000 ppm) и смеси (43 700 ppm).

В присутствии в качестве катализатора глины (гидрофильный бентонит, монтмориллонит, каолин, гидротальцит) в процессе пиролиза смеси полимеров (40 мас% полиэтилена, 20 мас% полипропилена, 20 мас% полистирола, 20 мас% полиэтилентерефталата) растет доля жидких продуктов, в том числе и восков (500°C, катализатора:сырье = 1:10, 1 ч, N<sub>2</sub>) [92]. Использование глин позволило получать больше жидких продуктов, чем газообразных. Добавка гидротальцита в процессе пиролиза приводила к снижению доли воска в жидких продуктах с 34 до 18 мас%, тогда как в присутствии гидрофильного бентонита и каолина наблюдается заметное увеличение выхода парафина (47 и 48 мас% соответственно), что, вероятно, связано с реполимеризацией молекул жидкого масла, катализируемой сильными кислотными центрами этих глин. Наибольшая доля газовой фракции была получена над гидрофильным бентонитом (23 мас%).

Основными компонентами жидких продуктов являлись фракции C<sub>5–11</sub> (бензиновая фракция), C<sub>12–20</sub> (дизельная фракция) и C<sub>20+</sub> (тяжелые углеводороды). Наличие большего числа кислотных центров и пор большего размера в структуре каолина и монтмориллонита способствовали разложению более крупных молекулярных полимеров с образованием компонентов бензиновой фракции. На высокие каталитические свойства глин указывает также резкое снижение доли CO<sub>2</sub> и рост содержания углеводородов, таких как CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.

Использование CaO вместо SiO<sub>2</sub> при пиролизе смеси, состоящей из 45 мас% полиэтилена, 20 мас% полипропилена, 20 мас% полистирола и 15 мас% полиэтилентерефталата, в реакторе с псевдоожиженным слоем благодаря его крекирующим свойствам позволило увеличить выход газовой фракции до 41–43% при 600°C и 62–65% при 700°C по сравнению с некаталитическим процессом (табл. 14) [85]. CaO способствует большему разложению полиэтилентерефталата, на что указывает и рост доли бензола, образованного в процессе гидролиза полимера с последующей реакцией декарбоксилирования выделяющейся терефталевой кислоты. Повышение температуры приводит к увеличению доли CO, CO<sub>2</sub>, метана, этилена, пропилена и бутенов и снижению выхода воска, алифатических соединений (например, C<sub>9</sub>, C<sub>12–17</sub> в составе масла уже не образовывались при 700°C). Природа газа-носителя практически не влияет на качественный и количественный состав продуктов.

Исследование влияния катализатора Ni/ZSM-5, промотированного различными металлами (Ca, Ce,

La, Mg и Mn), при пиролизе смеси отходов полиэтилена низкой плотности (14 мас%), полиэтилена высокой плотности (17 мас%), полипропилена (19 мас%), полиэтилентерефталата (45 мас%) и других полимеров (5 мас%) в горизонтальной трубчатой печи и различных условий (температура, природа газа-носителя) на выход синтез-газа проводили в [93]. Повышение температуры и концентрации O<sub>2</sub> в реакционной среде способствует росту выхода газовой фракции: 22.4–35.8% при 550°C, 71.8–79.6% — при 850°C при соотношении 95%/5% N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> и 25.8–37.1% при 550°C и 73.1–80.5% при 850°C при соотношении N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 90%/10%. Наибольший выход газовой фракции наблюдался при использовании Ni/ZSM-5 при 850°C, тогда как промотирование La и Mg катализатора Ni/ZSM-5 позволило получить больший выход газовой фракции уже при 550°C. Самый высокий выход жидкого продукта (63.1%) был получен при пиролизе смеси в отсутствие катализатора при 550°C (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 95%/5%). Крекирующая активность катализаторов обусловлена значительной кислотностью носителя ZSM-5, которая способствует образованию первичных ионов, катализирующих дальнейшее ионно-инициируемое разложение углеводородов, в особенности за счет β-разрыва, с ростом выхода газовой фракции и снижением доли пиролизного масла. Промотирование катализатора Mn приводит к росту выхода масла до 51.6% при 550°C, а Ce — до 9.7% при 850°C. Выход жидкого продукта уменьшается в ряду Mn > Ce > Ca > Mg > La при 550°C и в порядке Ce > La > Ca > Mn > Mg при 850°C.

Использование цеолитного катализатора благодаря его крекирующим свойствам позволяет повышать выход газообразных продуктов, а именно H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>. Наибольший выход H<sub>2</sub> наблюдался в процессе пиролиза в присутствии Ce/Ni-ZSM-5 и La/Ni-ZSM-5. Максимальная концентрация синтез-газа была достигнута над La/Ni-ZSM-5 — 112.2 (95%N<sub>2</sub>/5%O<sub>2</sub>) и 130.7 ммоль·г<sup>-1</sup> (90%N<sub>2</sub>/10%O<sub>2</sub>) при 850°C. Повышение температуры в отсутствие катализатора приводило к росту выхода метана до 48 (95%/5% N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) и до 63.2% (90%/10% N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>). Промотирование Ce, Mg и Mn катализатора Ni/ZSM-5 способствовало процессам метанирования.

Пиролизное масло содержало в основном n-парафины, n-олефины, фенолы, кислородсодержащие соединения, моноароматические и полиароматические углеводороды. Повышение как температуры, так и концентрации O<sub>2</sub> в реакционной среде привело к более высокому соотношению n-парафинов/n-олефинов, основных продуктов разложения полиэтилена, и большему количеству многоколь-

Таблица 14

Продукты пиролиза смеси полимеров (45 мас% полиэтилена, 20 мас% полипропилена, 20 мас% полистирола, 15 мас% полиэтилентерефталата) в реакторе с псевдоожиженным слоем над СаО в атмосфере N<sub>2</sub> и пара (600, 700°C) [85]<sup>1</sup>

| Продукты                        | 600°C<br>N <sub>2</sub> | 600°C<br>пар | 700°C<br>N <sub>2</sub> | 700°C<br>пар | Продукты                        | 600°C<br>N <sub>2</sub> | 600°C<br>пар | 700°C<br>N <sub>2</sub> | 700°C<br>пар |
|---------------------------------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|---------------------------------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|
| <b>Газовая фракция, %</b>       | <b>41</b>               | <b>43</b>    | <b>62</b>               | <b>65</b>    | <b>Этилен</b>                   | <b>7.8</b>              | <b>8.3</b>   | <b>17</b>               | <b>15</b>    |
| H <sub>2</sub>                  | 0.73                    | 0.33         | 0.84                    | 0.12         | Этан                            | 1.5                     | 1.7          | 2.7                     | 1.6          |
| CO                              | 2                       | 0.81         | 1.1                     | 6            | Пропилен                        | 9.4                     | 10           | 16                      | 12           |
| CO <sub>2</sub>                 | 5                       | 10           | 4.7                     | 15           | Пропан                          | 0.51                    | 0.71         | 0.68                    | 0.22         |
| Метан                           | 2                       | 2            | 4.2                     | 3.9          | C <sub>4</sub>                  | 8.1                     | 9.2          | 14                      | 10           |
| <b>Масло, %</b>                 | <b>45</b>               | <b>49</b>    | <b>31</b>               | <b>31</b>    | <i>Алифатические соединения</i> | <i>29</i>               | <i>21</i>    | <i>8.6</i>              | <i>6.7</i>   |
| <i>Ароматические соединения</i> | <i>12</i>               | <i>21</i>    | <i>20</i>               | <i>22</i>    | C <sub>5</sub>                  | 8.3                     | 7.1          | 6                       | 5            |
| Бензол                          | 3.6                     | 5.2          | 7                       | 5.2          | C <sub>6</sub>                  | 5.8                     | 5            | 2.1                     | 1.3          |
| Толуол                          | 0.25                    | 0.93         | 1.1                     | 1.7          | C <sub>7</sub>                  | 4.5                     | 2.6          | 0.18                    | 0.2          |
| Стирол                          | 6.1                     | 12           | 8.2                     | 11           | C <sub>8</sub>                  | 4.5                     | 1.9          | 0.29                    | 0.1          |
| Этилбензол                      | 0.57                    | 0.86         | 0.52                    | 0.79         | C <sub>9</sub>                  | 0.58                    | 0.77         | —                       | —            |
| Ксилол                          | —                       | 0.18         | 0.1                     | 0.17         | C <sub>10</sub>                 | 0.88                    | 0.97         | 0.04                    | 0.17         |
| 1-Н-инден                       | —                       | —            | 0.37                    | 0.26         | C <sub>11</sub>                 | 0.85                    | 0.61         | 0.04                    | —            |
| α-Метилстирол                   | 1.1                     | 1.2          | 0.79                    | 0.78         | C <sub>12</sub>                 | 0.63                    | 0.52         | —                       | —            |
| C <sub>3</sub> -Бензол          | 0.17                    | 0.52         | 0.57                    | 0.99         | C <sub>13</sub>                 | 0.54                    | 0.46         | —                       | —            |
| C <sub>4</sub> -Бензол          | —                       | 0.17         | 0.23                    | 0.18         | C <sub>14</sub>                 | 0.8                     | 0.64         | —                       | —            |
| C <sub>5</sub> -Бензол          | —                       | —            | —                       | —            | C <sub>15</sub>                 | 0.67                    | 0.42         | —                       | —            |
| 1-Метилнафталин                 | —                       | —            | 0.17                    | 0.06         | C <sub>16</sub>                 | 0.44                    | 0.28         | —                       | —            |
| Нафталин                        | 0.14                    | 0.12         | 0.58                    | 0.35         | C <sub>17</sub>                 | 0.49                    | 0.22         | —                       | —            |
| Метилнафталин                   | 0.07                    | —            | 0.14                    | 0.36         | Кислородсодержащие соединения   | 1.7                     | 0.96         | 0.75                    | 0.07         |
| Бифенил                         | 0.13                    | —            | 0.32                    | 0.04         | Неидентифицированные соединения | 2.7                     | 5.8          | 1.7                     | 2.9          |
| <b>Полукокс, %</b>              | <b>3.9</b>              | <b>2.3</b>   | <b>3</b>                | <b>1.8</b>   | <b>Воск, %</b>                  | <b>10</b>               | <b>5.4</b>   | <b>3.6</b>              | <b>1.8</b>   |

Примечание. «—» — не обнаружено.

<sup>1</sup> Таблица заимствована авторами из источника литературы [85] с разрешения ©American Chemical Society. 18.04.2024.

цевых ароматических углеводородов. Наибольшее отношение н-парафин/н-олефин (1.5) было получено при использовании Mg/Ni/ZSM-5 при 850°C в атмосфере, содержащей 10% O<sub>2</sub>. Максимальный выход однокольцевых ароматических соединений (17.8%) достигался в присутствии Ca/Ni/ZSM-5 при 550°C, наибольший выход многокольцевых ароматических соединений — в отсутствие катализатора при 850°C (95%N<sub>2</sub>/5%O<sub>2</sub>). Наибольшая концентрация фенола (6%) при 550°C наблюдалась над Ce/Ni/ZSM-5, наименьшая (3.7%) — над Ca/Ni/ZSM-5 и Mn/Ni/ZSM-5 (95%N<sub>2</sub>/5%O<sub>2</sub>). Снижение концентрации многоколь-

цевых ароматических соединений, фенола и других кислородсодержащих соединений в присутствии катализаторов Ce/Ni/ZSM-5 и La/Ni/ZSM-5 связано с их высокой гидрирующей способностью ненасыщенных соединений и молекул, содержащих гетероатомы.

**Совместный пиролиз полиэтилентерефталата и биомассы**

Совместная, так называемая «зеленая», переработка биологических и пластиковых отходов в последнее время является одним из актуальных на-

правлений переработки промышленных и бытовых отходов [94–111]. Взаимодействие промежуточных продуктов разложения биосырья и полимера способствует увеличению доли жидких продуктов и росту выхода компонентов с добавленной стоимостью (например, фенола и ароматических кислот), приводит к ингибированию процессов образования бифенилов и полициклических ароматических углеводородов, тем самым повышая качество пиролизных масел и твердого остатка. Совместный пиролиз полиэтилентерефталата и биомассы протекает, как правило, в три этапа: испарение влаги из биомассы, выделение газообразных продуктов пиролиза и разложение твердого остатка (карбонизация) [94–111].

В процессе совместного пиролиза смесей полиэтилентерефталата и биомассы (*Brassica napus* и *Populus*) [94, 95] разложение биомассы протекает в результате последовательности реакций, включая дегидратацию целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, разрыв бензольного кольца, *ретро*-альдольную, енол-кето-таутомеризацию и циклизацию, с образованием сахаридов, фуранов, альдегидов, кетонов и других низкомолекулярных соединений (XI). В результате пиролиза до 95 мас% целлюлозы и гемицеллюлозы преобразуется в летучие соединения, что связано с низкой температурой их разложения (300–380°C), деградация же лигнина протекает вплоть до 900°C [96]. Более энергозатратное расщепление лигнина приводит к образованию большего количества полукокса. Образование моно- и бимолекулярных соединений, полученных посредством разрыва цепи полимера и случайного разрыва связей, сопровождается высвобождением водородных радикалов, которые способствуют крекингу олигомеров, приводя к выделению  $H_2$ . Фураны реагируют с короткоцепочечными алкенами

по реакции Дильса–Альдера с образованием ароматических углеводородов, оксигенатов, полученных из ксиланов [94].

Присутствие биомассы *Populus* в смеси с полимером в процессе ее пиролиза способствовало образованию углеводов, альдегидов, фенолов, спиртов, кислот, углеводов, сложных эфиров (рис. 7) [94], тогда как в результате совместного пиролиза стеблей *Brassica napus* и полиэтилентерефталата рос выход спиртов (1.12%), N-содержащих соединений (8.14%), альдегидов (3.1%), кислот (33.44%), кетонов (12.1%) [95], что обусловлено различным содержанием лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы в биомассах *Populus* и *Brassica napus*.

Более подробный состав продуктов совместного пиролиза полиэтилентерефталата и древесины *Liriodendron tulipifera* при 600°C представлен в табл. 15 [97]. Повышение доли низкомолекулярных ароматических углеводородов (бензол, стирол, толуол, бифенил) и оксигенатов (ацетальдегид и ацетон) и снижение доли эвгенола указывает на преобладание реакций вторичного крекинга и деоксигенации, как следствие синергического эффекта, в результате разложения смеси.

В работе [98] проводили пиролиз смеси отходов полимера и биомассы *Eucalyptus* при 450°C при различном соотношении сырья (0, 15 и 25 мас% полимера) и скоростях нагрева (1, 3, 5 град·мин<sup>-1</sup>) в реакторе с неподвижным слоем с целью изучения характеристик получаемого твердого продукта. Лишь при большем количестве полиэтилентерефталата (25%) в смеси с биомассой наблюдалось снижение выхода полукокса на 7% за счет разбавления смеси продуктов и снижение доли пиролизной жидкости на 20%. Добавление полимера в смесь с биомассой способ-

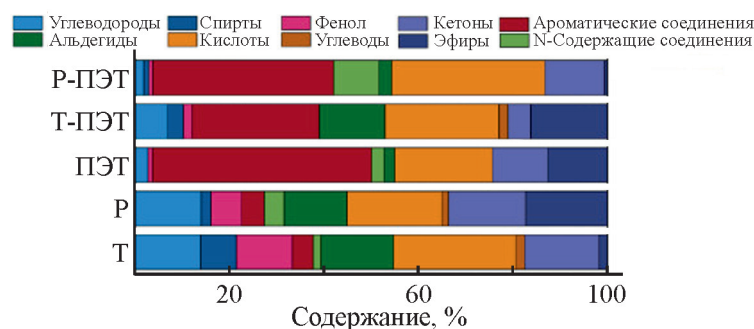


Рис. 7. Распределение продуктов (соотношение хроматографических пиков) пиролиза биомассы *Populus* (Т), *Brassica napus* (Р), полиэтилентерефталата (ПЭТ), их смесей в соотношении 1:1 (700°C, скорость нагрева 20 град·мин<sup>-1</sup>,  $N_2$ , 10 с) [94].<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Рисунок заимствован авторами из источника литературы [94] с разрешения © Elsevier. 18.04.2024.

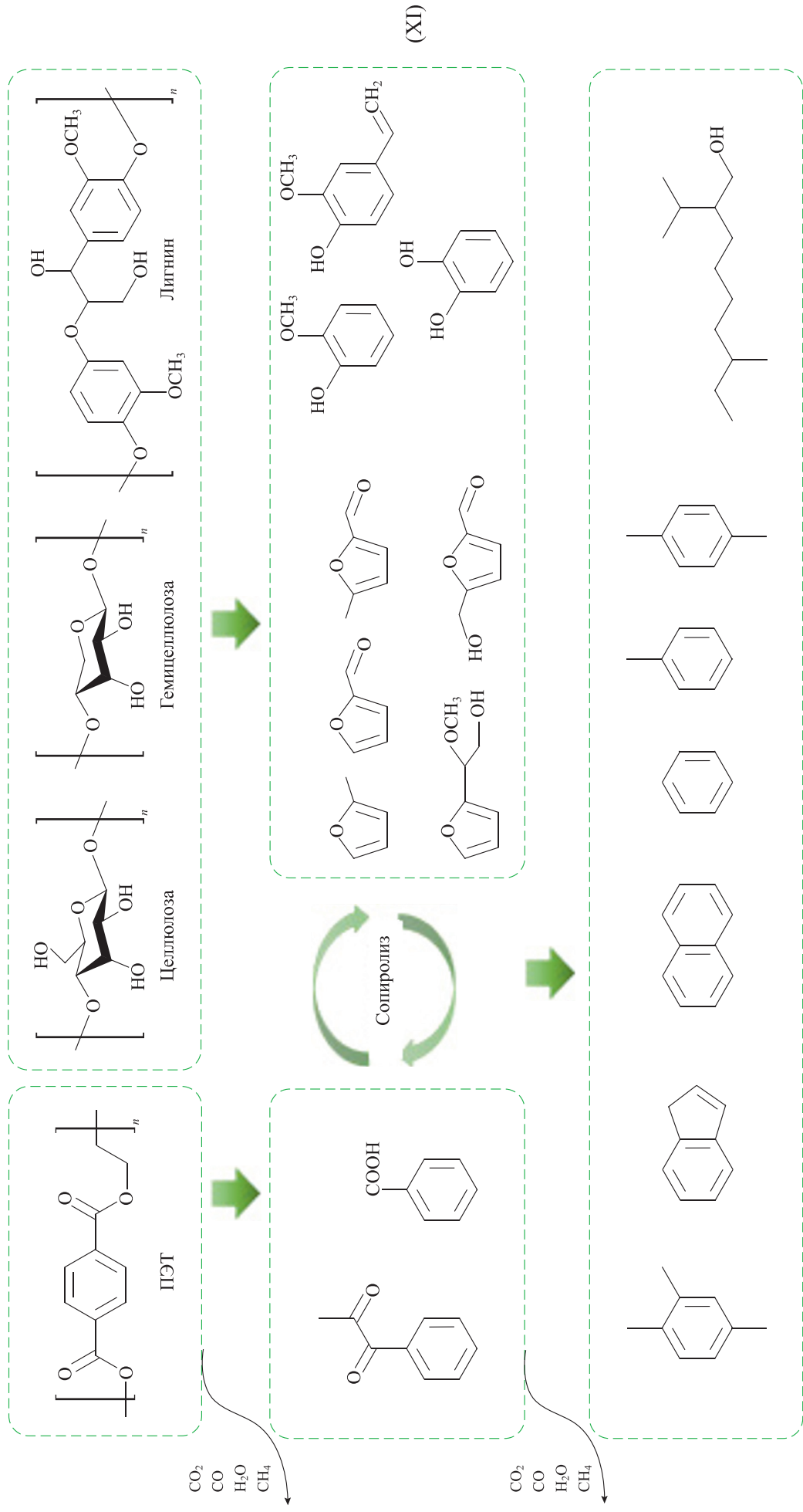


Таблица 15

Продукты пиролиза (интенсивности хроматографического пика,  $\times 10^6$ ) древесины *Liriodendron tulipifera*, полиэтилентерефталата и смеси (50 мас%:50 мас%) при 600°C [97]<sup>1</sup>

| Компоненты                          | Д   | ПЭТ  | ПЭТ + Д<br>(1:1) | Компоненты                          | Д  | ПЭТ  | ПЭТ + Д<br>(1:1) |
|-------------------------------------|-----|------|------------------|-------------------------------------|----|------|------------------|
| Ацетальдегид                        | —   | 192  | 199              | Метилфуранон                        | 44 | —    | 20               |
| Ацетон                              | 72  | —    | 64               | Гваякол                             | 24 | —    | 33               |
| Уксусная кислота                    | 206 | —    | 108              | Метилбензоат                        | —  | 302  | 140              |
| Бензол                              | —   | 192  | 202              | Бензойная кислота                   | —  | 2478 | 1360             |
| Толуол                              | —   | 43   | 37               | Винилгваякол                        | 37 | —    | 19               |
| Метилпируват                        | 38  | —    | 20               | Сирингол                            | 56 | —    | 24               |
| Фурфурол                            | 72  | —    | 31               | Бифенил                             | —  | 157  | 122              |
| Стирол                              | —   | 33   | 19               | Эвгенол                             | 68 | —    | 18               |
| Дивинилтерефталат                   | —   | 337  | 188              | Винилсирингол                       | 47 | —    | 26               |
| Винилоксикарбонил-бензойная кислота | —   | 1288 | 519              | Бифенил-4-карбоксиловая кислота     | —  | 204  | 43               |
| Этан-1,2-диилбензоат                | —   | 201  | 95               | 2-(Бензоилокси)-этилвинилтерефталат | —  | 321  | 141              |
| Этан-1,2-диилвинилдitereфталат      | —   | 188  | 45               | Аллилсирингол                       | 32 | —    | 22               |

Примечание. «—» — не обнаружено; Д — древесина *Liriodendron tulipifera*, ПЭТ — полиэтилентерефталат.

ствовало образованию пиролизата с более низкой плотностью, что, вероятно, связано с процессом ингибирования формирования сложных эфиров и кетонов в процессе разложения, и полукокса с наибольшей теплотворной способностью, равной 7684 ккал·кг<sup>-1</sup>.

Авторы [99, 100] в качестве сырья для сопиролиза использовали древесину *Paulownia*. Процесс пиролиза проводили в реакторе с неподвижным слоем при 600–1000°C в течение 15 мин в атмосфере N<sub>2</sub>. Концентрация преобладающего СО в газовой фракции росла с повышением температуры и увеличением доли древесины в сырье (36% при пиролизе при 1000°C смеси с 80%-ным содержанием биомассы), аналогичная зависимость наблюдалась и при выделении H<sub>2</sub> (3.2%), что обусловлено протеканием процессов дегидрирования и декарбонилирования при высоких температурах. Наибольший выход CH<sub>4</sub> наблюдался при 700°C, поскольку дальнейшее повышение температуры приводило к его дегидрированию. Выход CO<sub>2</sub> практически не зависел от доли биомассы в смеси, тогда как образование C<sub>2</sub>-компонентов (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) проходило через максимум при 600°C (7.5%) при содержании именно 20% биомассы в смеси.

Изучение пиролиза смеси полиэтилентерефталата и целлюлозы в двухслойном реакторе при 600°C (скорость нагрева 3 град·мин<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub>) [101] показало, что выделяющиеся из целлюлозы в верхнем слое летучие вещества облегчают образование тяжелых органических соединений, способствуя крекингу органических соединений на поверхности полукокса, полученного при разложении полимера, и реакции вторичной конденсации, тем самым приводя к снижению выхода газообразных продуктов (табл. 16). Кислородсодержащие радикалы целлюлозы (кетон/альдегиды и карбоновые кислоты) вступают в реакцию с углеводородами на поверхности полукокса, полученного из полимера, способствуя их разложению посредством реакции крекинга с образованием ароматических соединений в пиролизном масле (рис. 8). И наоборот, углеводороды, выделяющиеся при разложении полимера, ингибировали карбонизацию на поверхности полукокса, образующегося из целлюлозы.

Максимальная скорость массопотери наблюдалась при разложении смеси полиэтилентерефталата и целлюлозы, в которой доля полиэтилентерефталата составляла 65% (800°C, Ar, скорость нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>, массовое соотношение сырья 100:0, 65:35, 50:50, 35:65, 0:100) [102]. Синергический эффект сопиролиза полимера и биомассы заключался в

<sup>1</sup> Таблица заимствована авторами из источника литературы [97] с разрешения © Elsevier. 18.04.2024.

Таблица 16

Распределение продуктов пиролиза целлюлозы, полиэтилентерефталата (ПЭТ), смеси целлюлозы и ПЭТ (1:1);  
 целлюлоза–ПЭТ — последовательный пиролиз целлюлозы–ПЭТ с целлюлозой в верхнем слое,  
 ПЭТ–целлюлоза — последовательный пиролиз целлюлозы–ПЭТ с ПЭТ в верхнем слое  
 (600°C, скорость нагрева 3 град·мин<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub>) [101]<sup>1</sup>

| Выход, %                        | Целлюлоза | ПЭТ  | Целлюлоза + ПЭТ | Целлюлоза–ПЭТ | ПЭТ–целлюлоза |
|---------------------------------|-----------|------|-----------------|---------------|---------------|
| Полукокс                        | 33.2      | 25.8 | 28.9            | 7.3*          | 32.4*         |
| Тяжелые органические соединения | —         | 46.3 | 14.4            | 88.6*         | 51.7*         |
| Масло                           | 55.5      | 3.3  | 30.3            | 23.7          | 24.5          |
| Газ                             | 12.3      | 24.6 | 26.4            | 15.8          | 26.3          |
| H <sub>2</sub>                  | 1.4       | 0    | 1.5             | 0             | 1.2           |
| CH <sub>4</sub>                 | 0.6       | 0.9  | 3.3             | 0.1           | 1.1           |
| CO                              | 4.8       | 9.4  | 5.2             | 5.4           | 12.2          |
| CO <sub>2</sub>                 | 5.4       | 14.3 | 16.3            | 10.3          | 12.9          |

Примечание. «—» — не обнаружено.

\* Выход кокса и тяжелой органики рассчитывали исходя из массы реагентов в нижнем слое реактора при последовательном пиролизе.

ингибировании выделения газообразных продуктов (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO и CO<sub>2</sub>) при высоких температурах, тогда как в полукоксе образовывалось больше углеводородов. Наименьшее значение Н/С (0.209), наблюдаемое в полукоксе, образуемом в результате пиролиза смеси с большим содержанием полиэтилентерефталата (65%), указывает на преобладающее протекание процессов ароматизации и карбонизации,

при этом выход твердого продукта составлял меньшее количество (16.7%) по сравнению с другими сырьевыми образцами (17–20.1%). Полученный таким образом полукокс имел микропористую структуру с размером пор менее 2 нм и удельной площадью поверхности 517.6 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>.

В процессе пиролиза смеси полиэтилентерефталата и семян *Samanea saman* (500°C, N<sub>2</sub>, скорость нагрева 10, 30, 50 град·мин<sup>-1</sup>) [103] в реакторе полупериодического действия наибольшее количество пиролизного масла относительно хорошего качества (меньшая вязкость, влажность и более высокая теплота сгорания и содержание углерода) было получено при разложении смеси с массовым соотношением 1:3 (54.24%), тогда как при пиролизе смесей 1:1 и 1:5 выход более вязкого продукта не превышал 34%.

Моделирование поведения и варьирование условий пиролиза смеси опилок *Celtis softbraedii* и полиэтилентерефталата (600–800°C, массовое соотношение опилки:полимер = 50/50, 65/35, 80/20, расход N<sub>2</sub> 2, 6, 10 нл·мин<sup>-1</sup>) в [104] показало, что наибольший выход синтез-газа (68.1%) будет наблюдаться при разложении смеси 50/50 при 800°C при расходе газа N<sub>2</sub> 6 нл·мин<sup>-1</sup>.

При термическом разложении смеси полиэтилентерефталата и скорлупы орехов *Macadamia* (200–1000°C, массовое соотношение 20:80, 50:50, 80:20, скорость нагрева 3, 5, 8 град·мин<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub>) [105] наблюдаются два синергических эффекта: 1) радикалы, образующиеся при разложении целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина скорлупы орехов *Macadamia*, способствуют гомолитическому разрыву полиолефи-

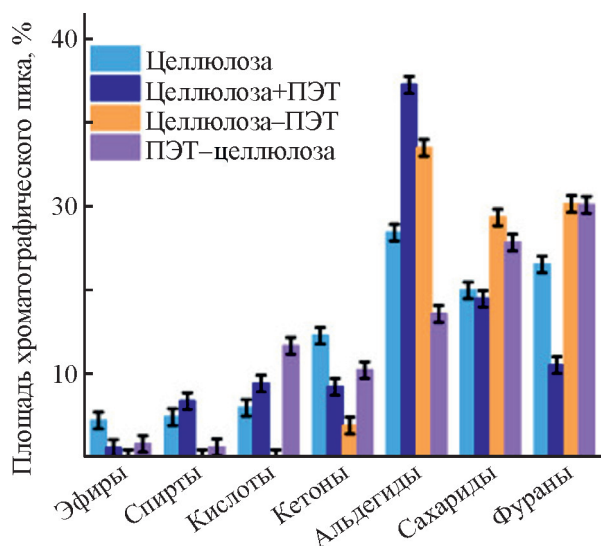


Рис. 8. Распределение компонентов пиролизного масла целлюлозы, полиэтилентерефталата, их смеси [101].<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Таблица заимствована авторами из источника литературы [101] с разрешения © Elsevier. 18.04.2024.

<sup>2</sup> Рисунок заимствован авторами из источника литературы [101] с разрешения © Elsevier. 18.04.2024.

новых цепей, образующихся в результате разложения полимера, и переносу водорода от этих цепей к радикалам, тем самым замедляя термическую деградацию скорлупы орехов *Macadamia*; 2) увеличение количества скорлупы орехов *Macadamia* в смеси способствует как более быстрому разложению полимера, так и образованию термостабильной структуры за счет интенсивного процесса сшивки и увеличению выхода полициклических ароматических углеводородов. Сопиролиз полиэтилентерефталата и измельченной скорлупы орехов *Macadamia* и кокосового ореха (400–500°C, скорость нагрева 3 град·мин<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub>) больше влияет на состав продуктов от полимера ввиду его более высокой температуры разложения [96]. Поскольку биомасса карбонизируется до разложения полимера, выделяющиеся радикалы на поверхности полукокса, образованного при разложении орехов, способствуют выделению и выходу полициклических ароматических углеводородов из полиэтилентерефталата. Усиление разложения полимера наблюдается при увеличении содержания биомассы в смеси (до 80%) и при повышении температуры процесса (до 500°C).

Совместный пиролиз полиэтилентерефталата с измельченными скорлупой орехов *Juglans regia* (1:1) и косточками *Persicus* (1:1) при 500°C [106] приводит к снижению доли газообразных продуктов по сравнению с пиролизом чистого полимера (83.88%) за счет образования воды (из биомассы) и полукокса. В процессе сопиролиза полимера с биомассой значительно увеличивается количество ароматических кислот и эфиров, тогда как относительное количество фенолов, кетонов, альдегидов, образующихся в результате разложения лигнина, снижается. Содержание кислот и эфиров составляло 65.87% в результате пиролиза смеси полиэтилентерефталата/скорлупы орехов *Juglans regia* и 63.11% в результате пиролиза смеси полиэтилентерефталата/косточек *Persicus*.

Исследование влияния природы растительного сырья (стебли *Gossypium*, скорлупа орехов *Corylus maxima*, *Helianthus*, *Euphorbia rigida*) на продукты разложения полиэтилентерефталата в процессе сопиролиза (массовое соотношение — 1:1) в реакторе с неподвижным слоем (500°C, скорость нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub>) [107] показало, что добавка полимера к биомассе приводит к росту выхода масла в результате синергического эффекта: с 21.72 до 25.87% для стеблей *Gossypium*, с 23.17 до 25.56% для *Helianthus*, с 18.22 до 29.89% для скорлупы орехов *Corylus maxima* и с 26.26 до 27.01% для *Euphorbia rigida* — при их смешивании с полиэтилентерефталатом (выход масла 23.1%). В то время как выход газа

снижается с 76.9 (полиэтилентерефталат) до 35–40% при пиролизе смесей.

Добавка полиэтилентерефталата к биосырью приводит к увеличению доли карбоновых кислот (рис. 9), а именно бензойной кислоты, и их эфиров, образующихся при разложении полимера, и снижению выхода фенолов, алкилфенолов и метоксифенолов [наибольший выход (79.5%) наблюдался при пиролизе скорлупы орехов *Corylus maxima*, наименьший (4.64%) — смеси *Euphorbia rigida*:полиэтилентерефталат).

В работе [108] в качестве биомассы в совместном пиролизе полиэтилентерефталата в реакторе периодического действия (скорость нагрева 30 град·мин<sup>-1</sup>) использовали пищевые отходы (рис, овощи, рыба). Повышение температуры пиролиза с 250 до 350°C и доли полимера в смеси с биомассой с 0 до 50 мас% приводят к росту выхода пиролизного масла с 20–48 до 35–66% и снижению выхода полукокса с 70–20 до 40–3%, что обусловлено синергическим эффектом взаимодействия продуктов разложения биомассы и полимера и протеканием вторичного крекинга при повышенных температурах. Пиролиз биомассы сопровождается образованием карбоновых кислот (12 мас%), производных фурана (75 мас%) и азотсодержащих соединений (2 мас%) в жидком продукте. Увеличение же доли полимера в смеси способствует образованию углеводородов (до 40 мас%) в масле и их гидрированию, что приводит к более высокому соотношению Н/С и более низкому соотношению О/С (доля кислородсодержащих соединений снижается до 3 мас%). Наибольшее содержание карбоновых

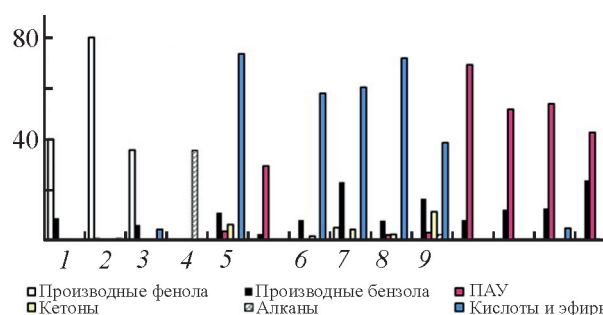


Рис. 9. Распределение продуктов пиролиза чистого сырья [1 — стебли *Gossypium*, 2 — скорлупа орехов *Corylus maxima*, 3 — *Helianthus*, 4 — *Euphorbia rigida*, 5 — полиэтилентерефталат (ПЭТ)] и смеси (6 — стебли *Gossypium*:ПЭТ, 7 — скорлупа орехов *Corylus maxima*:ПЭТ, 8 — *Helianthus*:ПЭТ, 9 — *Euphorbia rigida*:ПЭТ в массовом соотношении 1:1, ПАУ — полициклические ароматические углеводороды) [107].<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Рисунок заимствован авторами из источника литературы [107] с разрешения © Elsevier. 18.04.2024.

кислот (42.01%) наблюдается при пиролизе смеси, содержащей 50 мас% полиэтилентерефталата, тогда как больший выход алифатических углеводородов (44.6%) получен при соотношении пищевых отходов и полимера как 70:30.

### Совместный пиролиз полиэтилентерефталата и биомассы в присутствии катализаторов

Каталитический сопиролиз полиэтилентерефталата и бумаги (целлюлозы) в присутствии ZSM-11 (600°C, N<sub>2</sub>, 15 мин, скорость нагрева 60 град·мин<sup>-1</sup>) [109] приводит к образованию большего количества газообразных продуктов за счет снижения доли пиролизной жидкости по сравнению с некаталитическим процессом, что обусловлено наличием активных центров в цеолите, способствующих протеканию термического крекинга. С увеличением доли полимера в смеси повышалась концентрация CO<sub>2</sub> и уменьшалась концентрация CO. Присутствие цеолита способствовало еще большему снижению доли CO и увеличению доли CO<sub>2</sub> за счет протекания реакции декарбоксилирования компонентов. Закоксовывание поверхности катализатора указывает на тот факт, что и выход твердых продуктов незначительно растет по сравнению с процессом в отсутствие ZSM-11.

Анализ жидких продуктов пиролиза показал, что содержание в смесевых продуктах карбоновых кислот больше (рис. 10), чем при пиролизе чистой целлюлозы либо чистого полимера. Это может быть связано с тем, что H<sub>2</sub>O, образующаяся в процессе пиролиза целлюлозы, способствует гидролизу полимера с образованием ароматических кислот. Добавление же цеолита привело к большему росту выхода подобных продуктов.

Влияние кислых цеолитов HY, H $\beta$ , HZSM-5 и CaO в качестве катализаторов на состав продуктов совместного пиролиза отходов полиэтилентерефталата и древесины желтого тополя (600°C, N<sub>2</sub>, скорость нагрева 20 град·мин<sup>-1</sup>) исследовали в [97]. Увеличение доли полукокса в процессе разложения биомассы в ряду HY (60.62%) > H $\beta$  (59.12%) > HZSM-5 (55.17%) указывает на то, что HY и H $\beta$  быстрее дезактивируются, чем HZSM-5. Аналогичная зависимость наблюдается и при пиролизе чистого полимера, что указывает на очевидный выбор цеолита для сопиролиза смеси. Среди цеолитов наибольшую эффективность в процессе образования бензола, толуола, этилбензола и ксилолов показал HZSM-5 благодаря его сильной кислотности и подходящего размера пор. В присутствии CaO *in situ* и *ex situ* выделяются CO<sub>2</sub>, пропилен, фуран, этилбензол, ксилолы, бензальдегид,

ацетофенон, винилбензоат, метилбифенил, флуорен, бензофенон и метилбензофенон, образование которых не наблюдается в некаталитическом пиролизе смеси. Добавление CaO *in situ* к цеолиту HZSM-5 в процессе пиролиза смеси приводит к еще большему выходу моноароматических углеводородов за счет декарбоксилирования бензойной, винилоксикарбонилбензойной и бифенил-4-карбоновой кислот, основных продуктов разложения полимера. Снижение доли бензофенонов в присутствии CaO обусловлено более эффективной адсорбцией бензойной кислоты на его поверхности.

Продукты, полученные в результате пиролиза смеси полиэтилентерефталата с сосновыми опилками (массовое соотношение — 1:0, 0:1, 1:1) в отсутствие и в присутствии HZSM-5 (600°C, скорость нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>, 20 с, N<sub>2</sub>) были разделены на шесть групп: моно- и полициклические ароматические углеводороды, фенолы, фурфуролы, алкены и алканы (рис. 11) [110]. По сравнению с некаталитическим сопиролизом сосны, полимера и их смеси добавление катализатора HZSM-5 приводит к росту образования ароматических соединений за счет деоксигенации кислородсодержащих компонентов, таких как фенолы, кислоты, альдегиды, фураны, сложные эфиры и кетоны.

В результате сопиролиза отходов полиэтилентерефталата и пеллетов древесины (массовое соотно-

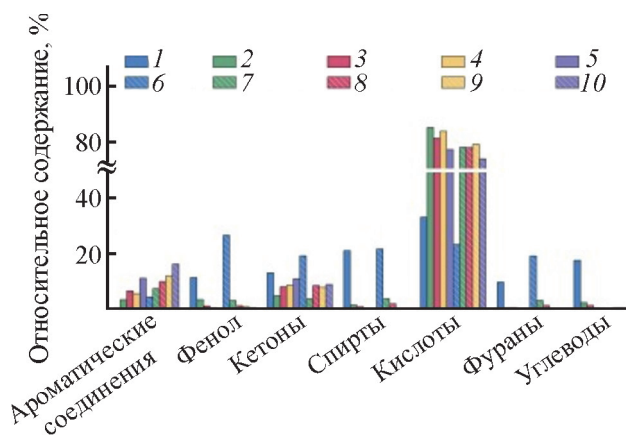


Рис. 10. Содержание компонентов жидких продуктов, полученных в результате сопиролиза целлюлозы (Ц) и полиэтилентерефталата (ПЭТ) в массовом соотношении Ц/ПЭТ: 1 — 1:0, 2 — 3:1, 3 — 1:1, 4 — 1:3, 5 — 0:1, 6 — 1:0 над ZSM-11, 7 — 3:1 над ZSM-11, 8 — 1:1 над ZSM-11, 9 — 1:3 над ZSM-11, 10 — 0:1 над ZSM-11 [109].<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Рисунок заимствован авторами из источника литературы [109] с разрешения © Elsevier. 18.04.2024.

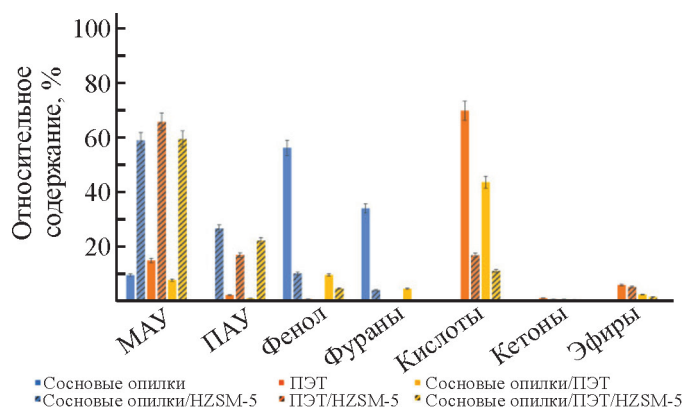


Рис. 11. Распределение пиролизических продуктов из сосновых опилок, полиэтилентерефталата (ПЭТ) и их смеси 1:1 в отсутствие и в присутствии HZSM-5 (600°C) (MAU — моноциклические ароматические углеводороды, ПАУ — полициклические ароматические углеводороды) [110].<sup>1</sup>

шение — 1:1) в присутствии ZSM-5 в двухступенчатой реакторной системе с неподвижным слоем (500°C, скорость нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>, массовое соотношение сырье:катализатор = 1:2) было получено 37.9 мас% полукокса, 37.9 мас% масла и 22.2 мас% газовой фракции [74]. Добавление к полимеру древесины приводило к выделению в основном CO и CO<sub>2</sub> в отличие от пиролиза полимера, в результате которого в газовой фракции преобладали CO<sub>2</sub> и углеводороды C<sub>1-4</sub>, к росту доли кислородсодержащих соединений (19.7%), углеводородов C<sub>13+</sub> (10.8%), ароматических соединений с одним (65.7%) и тремя бензольными кольцами (7.1%) и снижению доли углеводородов (80.3%) и C<sub>5-12</sub> (89.1%) в пиролизном масле.

#### Пиролиз полиэтилентерефталата посредством воздействия микроволнового излучения

В процессе микроволнового пиролиза пластиковых листов полиэтилентерефталата (500 Вт, 450–600°C) пиролизное масло не образуется [111]. На выход конденсированного (бензойная кислота, 4-винилбензойная кислота, моно- и дивинилтерефталат) и неконденсированного паров и остаточных твердых продуктов оказывали влияние размер листов полимера (2.5 × 2.5–10 × 10), загрузка карбида кремния (20–40 г), температура пиролиза (450–600°C). По мере увеличения размера листа с 2.5 × 2.5 до 10 × 10 повышались выходы твердых и газообразных продуктов, тогда как выход остаточного продукта снижался.

Наибольшие выходы твердых (24.33 мас%) и газообразных (35.67 мас%) были получены при пиролизе листов размером 10 × 10. Выходы трех типов продуктов варьировались в пределах 10.33–24.33, 15–35.67 и 40–74.67 мас%, теплота сгорания твердого продукта составляла 21.61–24.37 МДж·кг<sup>-1</sup>. Исследование влияния загрузки поглотителя карбида кремния при пиролизе полимера размером 10 × 10 показало, что наибольшее количество конденсированного (25.33 мас%) и неконденсированного (35.6 мас%) паров образуются при загрузке 35 г, а влияния температуры пиролиза — 550°C (35.67 и 40 мас% соответственно).

Пиролиз полиэтилентерефталата под воздействием микроволнового излучения в 450 Вт приводит к образованию более 40 мас% газообразных продуктов и 26 мас% масла, тогда как разложение шелухи *Oryza* — более 65 мас% газовой фракции и 19 мас% масла [112]. Варьирование соотношения долей полимера и биомассы в смеси и скорости нагрева сопровождалось изменением в распределении продуктов пиролиза в большую либо меньшую сторону, при этом добавление полимера к биомассе способствовало повышению теплотворной способности образующегося полукокса, что обусловлено снижением содержания золы, вносимой при разложении шелухи *Oryza*.

При пиролизе 20 г смеси выход полукокса и биосырья снижается с 29.7 до 16.5 мас% и с 29 до 12 мас% соответственно, а доля газовой фракции растет с 39.9 до 68.9 мас% с увеличением количества полимера в сырьевой смеси. Добавка полиэтилентерефталата в смесь приводит к повышению селективности по ароматическим углеводородам и азот- и серосодержащим соединениям с 13.4 до 19.2% и с 6.9 до 10.8% соответственно и снижению селективности фенола, метилбензоата, метоксивинилфенола, метоксифенола и крезол, росту выхода CH<sub>4</sub> с 8.3 до 12.4% и снижению доли H<sub>2</sub> с 14.5 до 7.1%. При разложении смеси с меньшей долей полимера наблюдается высокий выход алифатических оксигенатов (6.2%), моноароматических оксигенатов (14.9%).

В отличие от пиролиза 20 г смеси при разложении 40 г смеси, доля полимера в которой повышается, наблюдается рост выхода масла 20.6 до 26.5 мас%. С увеличением количества полиэтилентерефталата в смеси селективность по моноароматическим углеводородам увеличивается (2.9–10.2%), а селективность по полиароматическим углеводородам снижается (14.2–11.7%). Наибольшее содержание ароматических углеводородов (11.3%) наблюдается при пиролизе смеси, содержащей 20 г полимера и 20 г рисовой шелухи, а высокий выход моноароматических оксигенатов (12.1%) достигается при пиролизе смеси 30:10.

<sup>1</sup> Рисунок заимствован авторами из источника литературы [110] с разрешения © Elsevier. 18.04.2024.

С увеличением количества полимера в смеси выход  $H_2$  и  $CO$  уменьшается с 14.5 до 3.8% и с 14.5 до 10% соответственно.

При разложении 60 г смеси выход полукокса снижается с 31.7 до 18.6 мас% при уменьшении количества шелухи *Oryza* в смеси, а доля масла варьируется незначительно (25.6–26.5 мас%). С ростом количества полимера в смеси наблюдается снижение селективности к моноароматическим оксигенатам (52.4–43.5%), полиароматическим углеводородам (14–8.8%) и алифатическим оксигенатам (8.7–0.8%), повышение селективности к моноароматическим углеводородам (1.9–6.1%), азот- и серосодержащим соединениям (3.8–15.6%) и полиароматическим оксигенатам (0.4–1.1%). Наибольший выход  $CO$  (12.6%),  $CH_4$  (21.9%) и  $CO_2$  (11.3%) достигался при пиролизе смеси с соотношением 30:30. С уменьшением количества биомассы в смеси концентрация  $H_2$  и синтез-газа снижается с 11.9 до 7.6% и с 23 до 17.8% соответственно.

В [113] исследовали влияние трех различных плотителей ( $C$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $CaO$ ) в процессе совместного пиролиза отходов полиэтилентерефталата (бутылки) и опилок посредством микроволнового излучения на состав жидких и твердых продуктов (2540 МГц, 800 Вт,  $N_2$ , 1 ч, 500°C). При пиролизе полимера в газовой фракции преобладали ацетальдегид,  $CO_2$  и глицидол, образующийся в результате альдольных ре-

акций ацетальдегида, тогда как в жидкой фракции — бензойная кислота и ее производные (до 58.7 мас%). Основными составляющими газовой фракции опилок являются  $CO_2$ , аланин, уксусная и пропионовая кислоты, фуран, диоксолан, гетероциклические соединения, жидкие продукты представлены фенолами (23.1 мас%), полициклическими соединениями (22.4 мас%), алканами (16.8 мас%), фурфуролом (6.2 мас%), фураном (2.4 мас%) и др.

При совместном пиролизе полимера и биомассы (1:1) почти половина продуктов представляет собой бензойную кислоту и ее производные, являющиеся результатом пиролиза полиэтилентерефталата. Образование производных терефталевой кислоты (7.9 мас%) при совместном пиролизе, вероятно, обусловлено гидролизом сложноэфирной связи водой, выделяемой при пиролизе биомассы, и образованием мономера терефталевой кислоты. Взаимодействие сырья в процессе разложения приводит к снижению полициклических соединений с 20 до 0.6 мас%, нефтяных соединений — с 16.6 до 1 мас% и дифенила — с 3.7–6.9 до 0.1 мас%. Варьирование соотношения полимера и биомассы показало, что наибольшая доля цепочечных углеводородов (до 30 мас%), молекулярная масса которых колеблется от 140 до 260, что указывает на возможность их использования в качестве топлива, образуется при пиролизе смеси 1:4 (рис. 12).

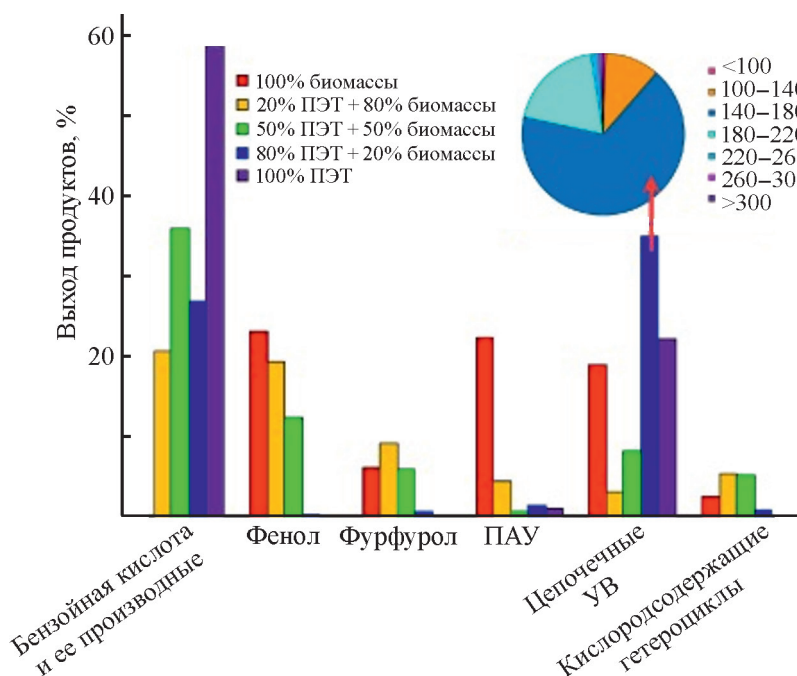


Рис. 12. Распределение продуктов пиролиза смеси полиэтилентерефталата и опилок (массовое соотношение — 1:0, 1:4, 1:1, 4:1, 0:1; 500°C; 1 ч; ПАУ — полициклические ароматические углеводороды, УВ — углеводороды) [113].<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Рисунок заимствован авторами из источника литературы [113] с разрешения © Elsevier. 18.04.2024.

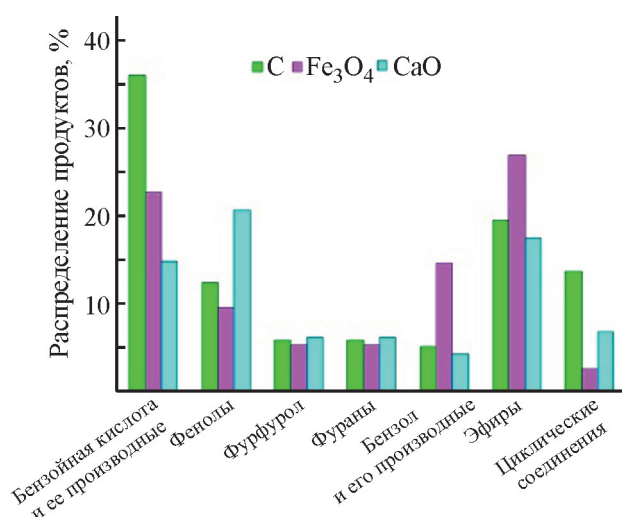


Рис. 13. Распределение продуктов пиролиза смеси полиэтилентерефталата и опилок (1:1) в зависимости от использованного поглотителя (500°C, 1 ч) [113].<sup>1</sup>

CaO, обладающий сильной основностью, способствует реакции нейтрализации кислот и каталитического крекинга с преобразованием их в кетоны и углеводороды: доля бензойной кислоты и ее производных падает с 36 до 15 мас% по сравнению с продуктами разложения сырья при использовании углерода в качестве поглотителя (рис. 13). Каталитические свойства Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> обусловлены ускорением реакции этерификации и декарбоксилирования: в его присутствии снижается содержание бензойной кислоты и ее производных и увеличивается доля сложных эфиров.

### Заключение

Анализ информации по термической обработке полиэтилентерефталата позволяет сделать следующие выводы.

— При низкотемпературной переработке механизм разложения полиэтилентерефталата заключается в основном в расщеплении карбоксильных связей с образованием ароматических эфиров, олефинов и карбоновых кислот.

— В процессе пиролиза полиэтилентерефталата при повышенных температурах, как правило, протекают вторичные процессы, такие как декарбоксилирование с выделением CO<sub>2</sub> и CO и образованием бензойной кислоты, этилена, крекинг карбоновых кислот и эфиров с образованием циклических углеводородов (бензол, толуол, ксилол), дегидрирование (например,

этилена в ацетилен), циклизация, ароматизация, конденсация углеводородов с образованием бифенила, терфенила, флуоренона и других полициклических ароматических углеводородов.

— Термическое разложение полиэтилентерефталата в окислительной атмосфере протекает в отличие от пиролиза в инертной атмосфере с большей скоростью с выделением большего количества CO<sub>2</sub>, что обусловлено окислением карбоксильных групп, дибензофурана и полициклических ароматических углеводородов (фенантрен, терфенил, метилантрацен и др.).

— В результате пиролиза полиэтилентерефталата в атмосфере NH<sub>3</sub> либо при добавлении мочевины в реакционную среду в качестве продуктов образуются ароматические амиды, которые путем дегидратации превращаются в нитрилы (терефталонитрил, бензонитрил, ацетонитрил и другие).

— Термическое разложение полиэтилентерефталата в атмосфере CO<sub>2</sub> сопровождается большим выделением газообразных продуктов по сравнению с пиролизом в N<sub>2</sub> с образованием большего количества линейных углеводородов. Проведение процесса пиролиза отходов полиэтилентерефталата в атмосфере H<sub>2</sub>, так называемое ожижение, способствует росту выхода пропана и метана в газовой фракции, тогда как в пиролизном масле значительно снижается доля ароматических соединений.

— На процесс пиролиза значительное влияние оказывает наличие различных добавок в составе полиэтилентерефталата, модификаторов, антипиренов и загрязнений, тем самым меняя состав продуктов при пиролизе чистого полимера либо его отходов.

— Использование в качестве катализатора Ca(OH)<sub>2</sub>, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO, ZSM-5, Al-MSU-F способствовало протеканию декарбоксилирования и декарбонилирования различных оксигенатов с образованием бензола, толуола, этилбензола и ксилолов. В присутствии LaVO<sub>x</sub>, GdVO<sub>x</sub> при разложении полимера растет доля алканов и алкенов за счет снижения концентрации ацетальдегида, в присутствии LuVO<sub>x</sub> преобладает синтез-газ, что объясняется особенностями электронного строения редкоземельных металлов и кристаллических структур их соединений. Использование Pt/C способствует существенному снижению выхода полициклических соединений, таких как 2-нафталинкарбоновая кислота, трифенилен, бифенил-4-карбоновая кислота, терфенил, по сравнению с некаталитическим пиролизом.

— Снижение температуры максимального разложения смесей полиэтилентерефталата с другими полимерами по сравнению с температурой разложения чистого полимера обусловлено синергическим

<sup>1</sup> Рисунок заимствован авторами из источника литературы [113] с разрешения © Elsevier. 18.04.2024.

эффектом взаимодействия промежуточных продуктов разложения полимеров. В процессе пиролиза смеси полиэтилентерефталата и полиамида-6 в результате взаимодействия первичных и вторичных аминов с соединениями, содержащими карбоксильную группу, образуются амиды, которые в свою очередь подвергаются реакции дегидратации с выделением бензонитрила, 2-метилбензонитрила, 4-цианобензойной кислоты и др. Образование различных хлорэфиров и хлорароматических соединений в процессе разложения полиэтилентерефталата и поливинилхлорида обусловлено взаимодействием выделяющегося HCl с терефталевой и бензойной кислотами и последующим их разложением.

— Использование HZSM-5 в процессе совместного пиролиза смеси полиэтилена и полиэтилентерефталата приводит к образованию большего количества ароматических углеводородов по сравнению с продуктами разложения отдельных полимеров, использование отработанного катализатора FCC благодаря его дезоксигенирующей способности — к более низким концентрациям кислородсодержащих соединений в маслах и восках. 20 мас% Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствует процессам сшивания, изомеризации, циклизации и ароматизации в процессе разложения полиэтилентерефталата и полистирола с выделением замещенных алкилированных бензолов, нафталинов, антраценов, фенантрена, терфенилов и бис-бензолов, содержащих от 10 до 24 атомов углерода. Доля моноциклических ароматических углеводородов, таких как бензол, толуол, этилбензол и ксилол, при использовании цеолитов в процессе пиролиза полиэтилентерефталата и полиэтилена снижалась в ряду HZSM-5 > HY > Hβ при 650°C, что связано с наличием и плотностью кислотных центров, способствующих реакциям ароматизации и бимолекулярной конденсации, и размером пор катализатора.

— Взаимодействие промежуточных продуктов разложения биомассы и полиэтилентерефталата способствует увеличению доли жидких продуктов и росту выхода компонентов с добавленной стоимостью (например, фенола и ароматических кислот), приводит к ингибированию процессов образования бифенилов и полициклических ароматических углеводородов, тем самым повышая качество пиролизных масел и твердого остатка.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН.

#### Конфликт интересов

А. Л. Максимов является главным редактором Журнала прикладной химии. У Е. М. Захарян конфликт интересов, требующий раскрытия в данной статье, отсутствует.

#### Информация об авторах

Захарян Елена Михайловна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8850-2141>

Максимов Антон Львович, д.х.н., проф., чл.-корр.

РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

#### Список литературы

- [1] *Whinfield J. R.* The development of terylene // *Textil. Res. J.* 1953. V. 23 (5). P. 289–293. <https://doi.org/10.1177/004051755302300503>
- [2] *Lu Sh., Jing Y., Feng B., Guo Y., Liu X., Wang Y.* H<sub>2</sub>-free plastic conversion: Converting PET back to BTX by unlocking hidden hydrogen // *ChemSusChem*. 2021. V. 14 (19). P. 4242–4250. <https://doi.org/10.1002/cssc.202100196>
- [3] *Захарян Е. М., Петрухина Н. Н., Максимов А. Л.* Направления вторичной переработки поливинилхлорида (обзор). Часть 1 // *ЖПХ*. 2020. Т. 93. № 9. С. 1219–1263. <https://doi.org/10.31857/S0044461820090017>  
[*Zakharyan E. M., Petrukhina N. N., Maksimov A. L.* Pathways of chemical recycling of polyvinyl chloride. Part 1 // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93 (9). P. 1271–1313. <https://doi.org/10.1134/S1070427220090013>].
- [4] *Захарян Е. М., Петрухина Н. Н., Джабаров Э. Г., Максимов А. Л.* Направления вторичной переработки поливинилхлорида (обзор). Часть 2 // *ЖПХ*. 2020. Т. 93. № 10. С. 1370–1417. <https://doi.org/10.31857/S0044461820100011>  
[*Zakharyan E. M., Petrukhina N. N., Dzhabarov E. G., Maksimov A. L.* Pathways of chemical recycling of polyvinyl chloride. Part 2 // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93 (10). P. 1445–1490. <https://doi.org/10.1134/S1070427220100018>].
- [5] *Захарян Е. М., Максимов А. Л.* Пиролиз шин. Особенности процесса и состав продуктов реакции (обзор) // *ЖПХ*. 2021. Т. 94. № 10. С. 1226–1264. <https://doi.org/10.31857/S0044461821100017>  
[*Zakharyan E. M., Maksimov A. L.* Tire pyrolysis. Process features and composition of reaction products // *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. V. 94. P. 1351–1388. <https://doi.org/10.1134/S1070427221100013>].
- [6] *Захарян Е. М., Максимов А. Л.* Пиролиз полиуретанов. Особенности процесса и состав продуктов реакции (обзор) // *ЖПХ*. 2022. Т. 95. № 2. С. 164–230. <https://doi.org/10.31857/S0044461822020025>

- [Zakharyan E. M., Maksimov A. L. Pyrolysis of polyurethanes. Process features and composition of reaction products // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. N 2. P. 191–255. <https://doi.org/10.1134/S1070427222020033>].
- [7] Захарян Е. М., Максимов А. Л. Пиролиз полиамид-содержащих материалов. Особенности процесса и состав продуктов реакции (обзор) // *ЖПХ.* 2022. Т. 95. № 7. С. 811–844. <https://doi.org/10.31857/S0044461822070015> [Zakharyan E. M., Maksimov A. L. Pyrolysis of polyamide-containing materials. Process features and composition of reaction products // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95 (7). P. 895–928. <https://doi.org/10.1134/S1070427222070011>].
- [8] Kurokawa H., Ohshima M., Sugiyama K., Miura H. Methanolysis of polyethylene terephthalate (PET) in the presence of aluminium isopropoxide catalyst to form dimethyl terephthalate and ethylene glycol // *Polym. Degrad. Stab.* 2003. V. 79 (3). P. 529–533. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00370-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00370-1)
- [9] Yue Q. F., Wang C. X., Zhang L. N., Jin Y. X. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) using basic ionic liquids as catalysts // *Polym. Degrad. Stab.* 2011/ V. 96 (4). P. 399–403. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.020>
- [10] Wang X.-L., An W.-L., Du R., Tian F., Yang Y., Zhao X., Xu Sh., Wang Y.-Zh. Rapid hydrolysis of PET in high-concentration alcohol aqueous solution by pore formation and spontaneous separation of terephthalate // *J. Environm. Chem. Eng.* 2023. V. 11 (2). ID 109434. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109434>
- [11] Guo Zh., He Q., Wang H., Lai Ch., Ji Sh., Sun J., Zhang D., Nie L., Lei L. Chemical recycling of various PET plastic waste under alkaline hydrolysis via the LSR method // *Inorg. Chem. Commun.* 2024. V. 159. ID 111744. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111744>
- [12] Brems A., Baeyens J., Beerlandt J., Dewil R. Thermogravimetric pyrolysis of waste polyethylene-terephthalate and polystyrene: A critical assessment of kinetics modelling // *Res Conserv. Recycl.* 2011. V. 55. N 8. P. 772–781. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.03.003>
- [13] Li Sh., Inayat M., Järvinen M. Steam gasification of polyethylene terephthalate (PET) with CaO in a bubbling fluidized bed gasifier for enriching H<sub>2</sub> in syngas with response surface methodology (RSM) // *Appl. Energy.* 2023. V. 348. ID 121536. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.121536>
- [14] Raheem A. B., Noor Z. Z., Hassan A., Abd Hamid M. K., Samsudin S. A., Sabeen A. H. Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: A review // *J. Clean. Product.* 2019. V. 225. P. 1052–1064. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.019>
- [15] Bhandari Kh. K., Joshi J. R., Patel J. V. Recycling of polyethylene terephthalate (PET Or PETE) plastics — An alternative to obtain value added products: A review // *J. Ind. Chem. Soc.* 2023. V. 100 (1). ID 100843. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100843>
- [16] Jiang M., Wang X., Xi W., Yang P., Zhou H., Duan J., Ratova M., Wu D. Chemical catalytic upgrading of polyethylene terephthalate plastic waste into value-added materials, fuels and chemicals // *Sci. Total Environm.* 2024. V. 912. ID 169342. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169342>
- [17] Moltó J., Font R., Conesa J. A. Kinetic model of the decomposition of a PET fibre cloth in an inert and air environment // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2007. V. 79. N 1–2. P. 289–296. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.006>
- [18] Çepeliogullar Ö., Pütün A. E. Thermal and kinetic behaviors of biomass and plastic wastes in co-pyrolysis // *Energy Convers Manage.* 2013. V. 75. P. 263–270. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.06.036>
- [19] Sharuddin Sh. D. A., Abnisa F., Daud W. M. A. W., Aroua M. Kh. A review on pyrolysis of plastic wastes // *Energy Conv. Manage.* 2016. V. 115. P. 308–326. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>
- [20] Niksiar A., Faramarzi A. N., Sohrabi M. Kinetic study of polyethylene terephthalate (PET) pyrolysis in a spouted bed reactor // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2015. V. 113. P. 419–425. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.002>
- [21] Das P., Tiwari P. Thermal degradation study of waste polyethylene terephthalate (PET) under inert and oxidative environments // *Thermochim. Acta.* 2019. V. 679. ID 178340. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178340>
- [22] Ma T., Wang R., Wang W., Gu W., Yuan Y., Zhang A., Wei J. Studies on the thermal degradation mechanism of polyethylene terephthalate and its 2-carboxy ethyl (phenyl) phosphinic acid copolymers // *Polym. Degrad. Stab.* 2022. V. 206. ID 110185. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110185>
- [23] Huang J., Meng H., Luo X., Mu X., Xu W., Jin L., Lai B. Insights into the thermal degradation mechanisms of polyethylene terephthalate dimer using DFT method // *Chemosphere.* 2022. V. 291. Part 2. ID 133112. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133112>
- [24] Dhahak A., Hild G., Rouaud M., Mauviel G., Burkle-Vitzthum V. Slow pyrolysis of polyethylene terephthalate: Online monitoring of gas production and quantitative analysis of waxy products // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2019. V. 142. ID 104664. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104664>
- [25] Kim S., Park Ch., Lee J. Reduction of polycyclic compounds and biphenyls generated by pyrolysis of industrial plastic waste by using supported metal catalysts: A case study of polyethylene terephthalate

- treatment // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 392. ID 122464. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122464>
- [26] Xue Y., Johnston P., Bai X. Effect of catalyst contact mode and gas atmosphere during catalytic pyrolysis of waste plastics // *Energy Conv. Manage.* 2017. V. 142. P. 441–451. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.071>
- [27] Kumagai S., Yamasaki R., Kameda T., Saito Y. M., Watanabe C., Teramae C., Yoshioka T. Tandem  $\mu$ -reactor-GC/MS for online monitoring of aromatic hydrocarbon production via CaO-catalysed PET pyrolysis // *React. Chem. Eng.* 2017. V. 2. P. 776–784. <https://doi.org/10.1039/C7RE00097A>
- [28] Dhahak A., Grimmer Ch., Neumann A., R  ger Ch., Sklorz M., Streibel Th., Zimmermann R., Mauviel G., Burkle-Vitzthum V. Real time monitoring of slow pyrolysis of polyethylene terephthalate (PET) by different mass spectrometric techniques // *Waste Manage.* 2020. V. 106. P. 226–239. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.03.028>
- [29] Park K.-B., Kim J.-S. Pyrolysis products from various types of plastics using TG-FTIR at different reaction temperatures // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2023. V. 171. ID 105983. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.105983>
- [30] Dmitrov N., Krehula L. K., Sirocic A. P., Hrnjak-Murgic Z. Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography // *Polym. Degrad. Stab.* 2013. V. 98. I. 5. P. 972–979. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.013>
- [31] Lian F., Xing B., Zhu L. Comparative study on composition, structure and adsorption behavior of activated carbons derived from different synthetic waste polymers // *J. Coll. Interface Sci.* 2011. V. 360. N 2. P. 725–730. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.04.103>
- [32] Zhou H., Wu Ch., Onwudili J. A., Meng A., Zhang A., Williams P. T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) formation from the pyrolysis of different municipal solid waste fractions // *Waste Manage.* 2015. V. 36. P. 136–146. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.09.014>
- [33] Dzieciol M., Trzeszczyński J. Temperature and atmosphere influences on smoke composition during thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 81 (12). P. 3064–3068. <https://doi.org/10.1002/app.1757>
- [34] Montaudo G., Puglisi C., Samperi F. Primary thermal degradation mechanisms of PET and PBT // *Polym. Degrad. Stab.* 1993. V. 42. N 1. P. 13–28. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90021-A](https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90021-A)
- [35] Cit I., Sinag A., Yumak T., Ucar S., Misirioglu, Canel M. Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE) and PET // *Polym. Bull.* 2009. V. 64. N 8. P. 817–834. <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0225-x>
- [36] Artetxe M., Lopez G., Amutio M., Elordi G., Olazar M., Bilbao J. Operating conditions for the pyrolysis of poly(ethylene terephthalate) in a conical spouted-bed reactor // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. N 5. P. 2064–2069. <https://doi.org/10.1021/ie900557c>
- [37] Yoshioka T., Grause G., Eger Ch., Kaminsky W., Okuwaki A. Pyrolysis of poly(ethylene terephthalate) in a fluidised bed plant // *Polym. Degrad. Stab.* 2004. V. 86. N 3. P. 499–504. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.06.001>
- [38] Zhang M., Ma J., Wen G., Yang Q., Su B., Ren Q. Gas production from polyethylene terephthalate using rotating arc plasma // *Chem. Eng. Process. — Process Intensification.* 2018. V. 128. P. 257–262. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.04.021>
- [39] Klaimy S., Lamonier J.-F., Casetta M., Heymans S., Duquesne S. Recycling of plastic waste using flash pyrolysis — Effect of mixture composition // *Polym. Degrad. Stab.* 2021. V. 187. ID 109540. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109540>
- [40] Dziwiński E. J., Howska J., Gniady J. Py-GC/MS analyses of poly(ethylene terephthalate) film without and with the presence of tetramethylammonium acetate reagent. Comparative study // *Polym. Test.* 2018. V. 65. P. 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.11.009>
- [41] Yoshioka T., Handa T., Grause G., Lei Zh., Inomata H., Mizoguchi T. Effects of metal oxides on the pyrolysis of poly(ethylene terephthalate) // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2005. V. 73. I. 1. P. 139–144. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.01.004>
- [42] Dai L., Karakas O., Lata S., Cobb K., Lei H., He Ch., Cheng Y., Chen P., Ruan R. Holistic utilization of waste plastics through a tandem process // *J. Environm. Chem. Eng.* 2023. V. 11 (5). ID 110547. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110547>
- [43] Xu L., Zhang L.-Y., Song H., Dong Q., Dong G., Kong X., Fang Zh. Catalytic fast pyrolysis of polyethylene terephthalate plastic for the selective production of terephthalonitrile under ammonia atmosphere // *Waste Manage.* 2019. V. 92. P. 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.05.011>
- [44] Li Q.-L., Shan R., Wang Sh.-X., Yuan H.-R., Chen Y. Production of carbon nanotubes via catalytic pyrolysis of waste plastics over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: The influence of plastic types // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2024. V. 177. ID 106318. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106318>
- [45] Aminu I., Nahil M. A., Williams P. T. Pyrolysis-plasma/catalytic reforming of post-consumer waste plastics for hydrogen production // *Catal. Today.* 2023. V. 420. ID 114084. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114084>
- [46] Straka P., Bičáková O., Šupová M. Slow pyrolysis of waste polyethylene terephthalate yielding paraldehyde, ethylene glycol, benzoic acid and clean fuel // *Polym.*

- Degrad. Stab. 2022. V. 198. ID 109900. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109900>
- [47] *Barbarias I., Lopez G., Artetxe M., Arregi A., Bilbao J., Olazar M.* Valorisation of different waste plastics by pyrolysis and in-line catalytic steam reforming for hydrogen production // *Energy Convers. Manage.* 2018. V. 156. P. 575–584. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.11.048>
- [48] *Kumagai Sh., Yamasaki R., Kameda T., Saito Y., Watanabe A., Watanabe Ch., Teramae N., Yoshioka T.* Aromatic hydrocarbon selectivity as a function of CaO basicity and aging during CaO-catalyzed PET pyrolysis using tandem  $\mu$ -reactor-GC/MS // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 332. P. 169–173. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.077>
- [49] *Kumagai Sh., Yamasaki R., Kameda T., Saito Y., Watanabe A., Watanabe Ch., Teramae N., Yoshioka T.* Catalytic pyrolysis of poly(ethylene terephthalate) in the presence of metal oxides for aromatic hydrocarbon recovery using tandem  $\mu$ -reactor-GC/MS // *Energy Fuels.* 2020. V. 34 (2). P. 2492–2500. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02915>
- [50] *Çepeliogullar Ö., Pütün A. E.* Utilization of two different types of plastic wastes from daily and industrial life // *ICOEST Cappadocia 2023*, Nevsehir, Turkey, June 18–21, 2013. <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=93c16258117571485383b3149e16fec50827e08c>
- [51] *Shangwa N. L., Chinguwa S., Nyemba W. R., Jen T.-Ch.* Conceptualization and design of a small pyrolysis plant for the sustainable production of paraffin from plastic waste // *Proced. CIRP.* 2020. V. 91. P. 362–366. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.03.104>
- [52] *Zhang H., Zhou X.-L., Shao L.-M., Lü F., He P.-J.* Upcycling of PET waste into methane-rich gas and hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitor by autogenic pressure pyrolysis and activation // *Sci. Tot. Environm.* 2021. V. 772. ID 145309. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145309>
- [53] *Cherednichenko A. G., Markova E. B., Sheshko T. F., Morozova E. A.* Thermal-catalytic destruction of polyolephin polymers in presence of  $\text{LnVO}_3$  and  $\text{LnVO}_4$  // *Catal. Today.* 2021. V. 379. P. 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.03.012>
- [54] *Du S., Valla J. A., Parnas R. S., Bollas G. M.* Conversion of polyethylene terephthalate based waste carpet to benzene-rich oils through thermal, catalytic, and catalytic steam pyrolysis // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2016. V. 4 (5). P. 2852–2860. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00450>
- [55] *Sogancioglu M., Ahmetli G., Yel E. A.* Comparative study on waste plastics pyrolysis liquid products quantity and energy recovery potential // *Energy Proced.* 2017. V. 118. P. 221–226. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.020>
- [56] *García A. N., Esperanza M. M., Font R.* Comparison between product yields in the pyrolysis and combustion of different refuse // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2003. V. 68–69. P. 577–598. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00066-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00066-4)
- [57] *Deng Y., Wang Y.-Zh., Ban D.-M., Liu X.-H., Zhou Q.* Burning behavior and pyrolysis products of flame-retardant PET containing sulfur-containing aryl polyphosphonate // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2006. V. 76. N 1–2. P. 198–202. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.11.002>
- [58] *Guo D.-M., Chen X.-Q., Tang L., Wu J.-N., Fu T., Wang X.-L., Wang X.-L., Chen L., Wang Y.-Zh.* PET-based copolyesters with bisphenol A or bisphenol F structural units: Their distinct differences in pyrolysis behaviours and flame-retardant performances // *Polym. Degrad. Stab.* 2015. V. 120. P. 158–168. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.001>
- [59] *Wu Zh.-Zh., Ni Y.-P., Fu T., Liu B.-W., Wu W.-Sh., Chen L., Wang X.-L., Wang Y.-Zh.* Effect of biphenyl biimide structure on the thermal stability, flame retardancy and pyrolysis behavior of PET // *Polym. Degrad. Stab.* 2018. V. 155. P. 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.07.017>
- [60] *Deng Y., Zhao Ch.-Zh., Wang Y.-Zh.* Effects of phosphorus-containing thermotropic liquid crystal copolyester on pyrolysis of PET and its flame retardant mechanism // *Polym. Degrad. Stab.* 2008. V. 93. I. 11. P. 2066–2070. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.02.022>
- [61] *Du X.-H., Zhao Ch.-Sh., Wang Y.-Zh., Zhou Q., Deng Y., Qu M.-H., Yang B.* Thermal oxidative degradation behaviours of flame-retardant thermotropic liquid crystal copolyester/PET blends // *Mater. Chem. Phys.* 2006. V. 98. N 1. P. 172–177. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.09.013>
- [62] *Oh D., Lee X.-W., Kim Y.-M., Park Y.-K.* Catalytic pyrolysis of polystyrene and polyethylene terephthalate over Al-MSU-F // *Energy Proced.* 2018. V. 144. P. 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.06.015>
- [63] *Diaz-Silvarrey L. S., McMahon A., Phan A. N.* Benzoic acid recovery via waste poly(ethylene terephthalate) (PET) catalytic pyrolysis using sulphated zirconia catalyst // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2018. V. 134. P. 621–631. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.08.014>
- [64] *Havelcová M., Bičáková O., Sýkorová I., Weishauptová Z., Melegy A.* Characterization of products from pyrolysis of coal with the addition of polyethylene terephthalate // *Fuel Process. Techn.* 2016. V. 154. P. 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.08.022>
- [65] *Ahamed A., Veksha A., Yin K., Weerachanchai P., Giannis A., Lisak G.* Environmental impact assessment of converting flexible packaging plastic waste to

- pyrolysis oil and multi-walled carbon nanotubes // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 390. ID 121449.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121449>
- [66] *Veksha A., Yin K., Moo Sh., Oh W.-D., Ahamed A., Chen W.Q., Weerachanchai P., Giannis A., Lisak G.* Processing of flexible plastic packaging waste into pyrolysis oil and multi-walled carbon nanotubes for electrocatalytic oxygen reduction // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 387. ID 121256.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121256>
- [67] *Wei Sh., Kamali A. R.* Dual-step air-thermal treatment for facile conversion of PET into porous carbon particles with enhanced dye adsorption performance // *Diamond Rel. Mater.* 2020. V. 107. ID 107914.  
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107914>
- [68] *Ko S., Kwon E. J., Lee J. Y., Jeon Y.-P.* Preparation of synthetic graphite from waste PET plastic // *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. V. 83. P. 449–458.  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.12.018>
- [69] *Półrolniczak P., Kasprzak D., Kaźmierczak-Raźna J., Walkowiak M., Nowicki P., Pietrzak R.* Composite sulfur cathode for Li-S batteries comprising hierarchical carbon obtained from waste PET bottles // *Synthetic Metals.* 2020. V. 261. ID 116305.  
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116305>
- [70] *Xie G., Zhu G., Kang Y., Zhu M., Lu Q., He Ch., Xu L., Fang Zh.* Valorization of waste PET: Understanding the role of active ammonia in facilitating PET depolymerization and aromatic nitrile formation // *J. Clean. Product.* 2024. V. 434. ID 140204.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.140204>
- [71] *Lee J., Lee T., Tsang Y. F., Oh J.-I., Kwon E. E.* Enhanced energy recovery from polyethylene terephthalate via pyrolysis in CO<sub>2</sub> atmosphere while suppressing acidic chemical species // *Energy Convers. Manage.* 2017. V. 148. P. 456–460.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.06.026>
- [72] *Williams P. T., Slaney E.* Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures // *Res. Conserv. Recycl.* 2007. V. 51 (4). P. 754–769.  
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.12.002>
- [73] *Nasution F., Husin H., Mahidin, Abnisa F., Yani F. T., Maulinda L., Ahmadi.* Conversion of pyrolysis vapors derived from non-biodegradable waste plastics (PET) into valuable fuels using nickel-impregnated HZSM5-70 catalysts // *Energy Convers. Manage.* 2022. V. 273. ID 116440.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116440>
- [74] *Dyer A. C., Nahil M. A., Williams P. T.* Catalytic co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a route to upgraded bio-oil // *J. Energy Inst.* 2021. V. 97. P. 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.03.022>
- [75] *Perez B. A., Krishna J. V. J., Toraman H. E.* Insights into co-pyrolysis of polyethylene terephthalate and polyamide 6 mixture through experiments, kinetic modeling and machine learning // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 468. ID 143637.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143637>
- [76] *Coralli I., Giorgi V., Vassura I., Rombolà A. G., Fabbri D.* Secondary reactions in the analysis of microplastics by analytical pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2022. V. 161. ID 105377.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105377>
- [77] *Kulesza K., German K.* Chlorinated pyrolysis products of co-pyrolysis of poly(vinyl chloride) and poly(ethylene terephthalate) // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2003. V. 67. N 1. P. 123–134.  
[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(02\)00057-8](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00057-8)
- [78] *Gao P., Hu Z., Sheng Y., Pan W., Ding L., Tang L., Chen X., Wang F.* Pyrolysis of municipal plastic waste: Chlorine distribution and formation of organic chlorinated compounds // *Sci. Tot. Environm.* 2024. V. 912. ID 169572.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169572>
- [79] *Bhaskar T., Kaneko J., Muto A., Sakata Y., Jakab E., Matsui T., Uddin Md. A.* Effect of poly(ethylene terephthalate) on the pyrolysis of brominated flame retardant containing high impact polystyrene and catalytic debromination of the liquid products // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2004. V. 71. N 2. P. 765–777.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.10.006>
- [80] *Xu Z., Cheng C., Zhong J., Gao W., Li J., Liu J.* Co-pyrolytic interactions and products of brominated epoxy resin and polyethylene terephthalate: TG-FTIR analysis and machine learning prediction // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2023. V. 175. ID 106223.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106223>
- [81] *Czégény Z., Jakab E., Blazsó M., Bhaskar T., Sakata Y.* Thermal decomposition of polymer mixtures of PVC, PET and ABS containing brominated flame retardant: Formation of chlorinated and brominated organic compounds // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2012. V. 96. P. 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.03.006>
- [82] *Pal S. K., Prabhudesai V. S., Vinu R.* Catalytic upcycling of post-consumer multilayered plastic packaging wastes for the selective production of monoaromatic hydrocarbons // *J. Environm. Manage.* 2024. V. 351. ID 119630.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119630>
- [83] *Song K., Li Y., Wang N., Hou W., Zhang R., Liu J., Zhou Q., Yan D., Lu X.* Co-pyrolysis mechanism of PP and PET under steam atmosphere // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2023. V. 173. ID 106033.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106033>
- [84] *Miandad R., Barakat M. A., Aburiazaiza A. S., Rehan M., Ismail I. M. I., Nizami A. S.* Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil // *Int. Biodeteriorat. Biodegrad.* 2017. V. 119. P. 239–252.  
<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.017>
- [85] *Grause G., Matsumoto Sh., Kameda T., Yoshioka T.* Pyrolysis of mixed plastics in a fluidized bed of hard

- burnt lime // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50 (9). P. 5459–5466. <https://doi.org/10.1021/ie102412h>
- [86] *Honus S., Kumagai Sh., Fedorko G., Molnár V., Yoshioka T.* Pyrolysis gases produced from individual and mixed PE, PP, PS, PVC, and PET — Part I: Production and physical properties // *Fuel*. 2018. V. 221. P. 346–360. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.074>
- [87] *Honus S., Kumagai Sh., Molnár V., Fedorko G., Yoshioka T.* Pyrolysis gases produced from individual and mixed PE, PP, PS, PVC, and PET — Part II: Fuel characteristics // *Fuel*. 2018. V. 221. P. 361–373. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.075>
- [88] *Wang P., Qiao L., Wang W., Yu J.* Catalytic pyrolysis of waste composite plastics with waste FCC catalyst // *J. Energy Inst.* 2023. V. 110. ID 101338. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101338>
- [89] *Adnan, Shah J., Jan M. R.* Effect of polyethylene terephthalate on the catalytic pyrolysis of polystyrene: Investigation of the liquid products // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2015. V. 51. P. 96–102. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.01.015>
- [90] *Peng H., Li P., Yang Q.* Pyrolysis of polyester and viscose fiber over ZSM-5: Synergistic effect and distribution of products // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2022. V. 147. P. 12535–12545. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11521-2>
- [91] *Obuchi E., Suyama M., Nakano K.* Decomposition of mixed plastics consisting of polypropylene and polyethylene terephthalate into oils over titania/silica catalysts // *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 2001. V. 3. P. 88–92. <https://doi.org/10.1007/s10163-000-0043-6>
- [92] *Cai W., Kumar R., Zheng Y., Zhu Zh., Wong J. W. C., Zhao J.* Exploring the potential of clay catalysts in catalytic pyrolysis of mixed plastic waste for fuel and energy recovery // *Heliyon*. 2023. V. 9 (12). e23140. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e23140>
- [93] *Al-asadi M., Miskolczi N., Eller Z.* Pyrolysis-gasification of wastes plastics for syngas production using metal modified zeolite catalysts under different ratio of nitrogen/oxygen // *J. Clean. Product.* 2020. V. 271. ID 122186. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122186>
- [94] *Chen Y., Wang Zh., Chen G., Wang Q., Sun T., Zhang M., Du Zh., Wu M., Guo Sh., Lei T., Burra K. G., Gupta A. K.* Synergistic effects and products yield analyses based on co-pyrolysis of poplar tree and rape stalks with polyethylene terephthalate and polypropylene // *J. Energy Inst.* 2024. V. 112. ID 101461. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101461>
- [95] *Wu M., Wang Zh., Chen G., Zhang M., Sun T., Wang Q., Zhu H., Guo Sh., Chen Y., Zhu Y., Lei T., Burra K. G., Gupta A. K.* Synergistic effects and products distribution during Co-pyrolysis of biomass and plastics // *J. Energy Inst.* 2023. V. 111. ID 101392. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101392>
- [96] *Ko K.-H., Sahajwalla V., Rawal A.* Specific molecular structure changes and radical evolution during biomass–polyethylene terephthalate co-pyrolysis detected by  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  solid-state NMR // *Bioresour. Technol.* 2014. V. 170. P. 248–255. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.06.109>
- [97] *Park Y.-K., Jung J., Ryu S., Lee H. W., Siddiqui M. Z., Jae J., Watanabe A., Kim Y.-M.* Catalytic co-pyrolysis of yellow poplar wood and polyethylene terephthalate over two stage calcium oxide-ZSM-5 // *Appl. Energy*. 2019. V. 250. P. 1706–1718. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.05.088>
- [98] *Cupertino G. F. M., da Silva Á. M., Pereira A. K. S., Delatorre F. M., Ucella-Filho J. G. M., de Souza E. C., Profeti D., Profeti L. P. R., Oliveira M. P., Saloni D., Luque R., Dias Júnior A. F.* Co-pyrolysis of biomass and polyethylene terephthalate (PET) as an alternative for energy production from waste valorization // *Fuel*. 2024. V. 362. ID 130761. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130761>
- [99] *Chen L., Wang Sh., Meng H., Wu Zh., Zhao J.* Study on gas products distributions during fast co-pyrolysis of Paulownia wood and PET at high temperature // *Energy Proced.* 2017. V. 105. P. 391–397. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.331>
- [100] *Chen L., Wang Sh., Meng H., Wu Zh., Zhao J.* Synergistic effect on thermal behavior and char morphology analysis during co-pyrolysis of paulownia wood blended with different plastics waste // *Appl. Therm. Eng.* 2017. V. 111. P. 834–846. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.09.155>
- [101] *Li Ch., Sun Y., Li Q., Zhang L., Zhang Sh., Wang H., Hu G., Hu X.* Effects of volatiles on properties of char during sequential pyrolysis of PET and cellulose // *Renew. Energy*. 2022. V. 189. P. 139–151. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.02.091>
- [102] *Zhong M., Li J., Zhou L., Wang T., Liu J., Mei M., Chen S.* Co-pyrolysis of cellulose and polyethylene terephthalate by TG-MS: Pyrolysis behavior, conventional gas and solid phase product characteristics // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2023. V. 172. ID 106002. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106002>
- [103] *Kumar Mishra R., Sahoo A., Mohanty K.* Pyrolysis kinetics and synergistic effect in co-pyrolysis of Samanea saman seeds and polyethylene terephthalate using thermogravimetric analyser // *Bioresour. Technol.* 2019. V. 289. ID 121608. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121608>
- [104] *Ahiekpor J. C., Mensah I., Bensah E. C., Narra S., Amponsem B., Antwi E.* Modeling the behavior of Celtis mildbraedii sawdust and polyethylene terephthalate co-pyrolysis for syngas production // *Scientific Afric.* 2023. V. 19. e01450. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2022.e01450>

- [105] *Ko K.-H., Rawal A., Sahajwalla V.* Analysis of thermal degradation kinetics and carbon structure changes of co-pyrolysis between macadamia nut shell and PET using thermogravimetric analysis and  $^{13}\text{C}$  solid state nuclear magnetic resonance // *Energy Convers. Manage.* 2014. V. 86. P. 154–164. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.04.060>
- [106] *Özsin G., Pütün A. E.* A comparative study on co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polyethylene terephthalate, polystyrene, and polyvinyl chloride: Synergistic effects and product characteristics // *J. Clean. Product.* 2018. V. 205. P. 1127–1138. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.134>
- [107] *Çepelioğullar Ö., Pütün A. E.* Products characterization study of a slow pyrolysis of biomass-plastic mixtures in a fixed-bed reactor // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2014. V. 110. P. 363–374. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.10.002>
- [108] *Amrullah A., Farobie O., Septarini Sh., Satrio J. A.* Synergetic biofuel production from co-pyrolysis of food and plastic waste: Reaction kinetics and product behavior // *Heliyon.* 2022. V. 8 (8). e10278. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10278>
- [109] *Zhang Z., Xu D., He Z., Wang Sh.* Synergistic interaction for catalytic co-pyrolysis of municipal paper and polyethylene terephthalate wastes coupling with deep learning methodology // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2023. V. 175. ID 106193. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106193>
- [110] *Jin X., Lee J. H., Choi J. W.* Catalytic co-pyrolysis of woody biomass with waste plastics: Effects of HZSM-5 and pyrolysis temperature on producing high-value pyrolytic products and reducing wax formation // *Energy.* 2022. V. 239. Part A. ID 121739. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121739>
- [111] *Liu Y., Fu W., Liu T., Zhang Y., Li B.* Microwave pyrolysis of polyethylene terephthalate (PET) plastic bottle sheets for energy recovery // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2022. V. 161. ID 105414. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105414>
- [112] *Suriapparao D. V., Kumar Dh. A., Vinu R.* Microwave co-pyrolysis of PET bottle waste and rice husk: Effect of plastic waste loading on product formation // *Sustain. Energy Technol. Assessm.* 2022. V. 49. ID 101781. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101781>
- [113] *Zhao Zh., Abdo S. M. A., Wang X., Li H., Li X., Gao X.* Process intensification on co-pyrolysis of polyethylene terephthalate wastes and biomass via microwave energy: Synergetic effect and roles of microwave susceptor // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2021. V. 158. ID 105239. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105239>