

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.12754081>

УДК 661. 635. 213:622. 364.1

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЛАСТМАСС В
ЖИДКОЕ ТОПЛИВО В ПРИСУТСТВИИ ГЛИНЫ**

Элбек Салим угли Каримов

Ассистент Бухарского государственного университета

Любов Владимировна Фурда

Белгородский государственный национальный исследовательский университет
доцент университета, кандидат химических наук, доцент

Олга Евгеньевна Лебедева

Национальный исследовательский Белгородский государственный университет
Профессор университета, доктор химических наук, профессор

Бахтиёр Шукуруллоевич Ганиев

Ассистент-докторант Бухарского государственного университета

***Аннотация:** В этой статье описывается исследование методов хроматографии и рентгенофазового анализа термокаталитического превращения пластмасс в жидкое топливо в присутствии каолина и глины. Проведен анализ жидких топлив, полученных из пластмасс, методом хроматографии и изучен состав катализатора, приготовленного методом РФА на основе каолина и глины. Также представлена технологическая схема и методологическая часть термокаталитического превращения пластмасс в жидкое топливо.*

***Ключевые слова:** вторичное сырье, пластмассы, жидкое топливо, катализаторы, термокаталитическая конверсия, рентгенофазовый анализ, хроматография, глина.*

Введение

В настоящее время проблема переработки полимерных отходов обретает все большую актуальность, так как в условиях дефицита полимерного сырья пластиковые отходы становятся потенциальными сырьевыми и энергетическими ресурсами. С учетом невозобновляемости ископаемого углеводородного сырья задача переработки пластиковых отходов в жидкое топливо представляется перспективной. Термокаталитическая конверсия является одним из способов, который позволяет получать жидкие продукты необходимого диапазона углеводородов.

Интересно, что каталитическая активность талька была обнаружена случайно [1]. Данный материал часто является наполнителем полипропилена (ПП), повышающий его жесткость. Выходы и составы продуктов из чистого ПП и ПП с наполнителями показали значительные отличия. Это указывает на более высокую степень деструкции ПП с наполнителями, что, скорее всего, является результатом каталитического действия талька. Это дало гораздо более высокий выход газа (76,3 масс.%) и незначительный выход воска.

Khan and Hussain также сообщили о каталитической активности талька (французский мел, как упоминалось в работе) [2]. Они указали, что продукты пиролиза не содержат воск и дают высокий выход жидких углеводородов. Также было зафиксировано образование газообразных продуктов.

Результаты, полученные для сепиолита, показывают, что, несмотря на низкую каталитическую активность, данный глинистый материал обладает достаточными каталитическими свойствами для снижения температуры разложения ПЭ и ПП [3]. Однако стерические эффекты, связанные с заместителями ПС и ЭВА, уменьшают каталитический эффект. Опыты по термоокислительной деструкции показали, что заметного снижения температуры, которое может быть связано с присутствием глины, не происходит.

Катализаторы Co/вермикулит и Ni/вермикулит в работе Chen et al. имели более высокую селективность по фракциям с числом атомов углерода больше C_{13} [4]. Органический вермикулит и Co-Ni/вермикулит обладали более высокой селективностью по фракциям с числом атомов углерода менее C_{13} . Возможность образования большого количества дизельного топлива, дистиллята нефтепродуктов и H_2 в газообразных продуктах связана с кислотностью катализатора, обусловленной структурными свойствами.

Пирофиллит, обработанный кислотой, также показал хорошие каталитические характеристики в отношении разложения полистирола в жидкие углеводороды [5]. По сравнению с термической деструкцией присутствие

катализатора показало гораздо более высокую селективность по этилбензолу и незначительный выход $C_{16}-C_{21}$ (8,5 масс.%).

Filip и др. исследовали процессы термической деструкции при 420 °С смеси пластиковых отходов (ПС, ПЭТФ, ПВХ) в отсутствие и в присутствии двух типов катализаторов на основе природных румынских глинистых материалов [6]. Результаты показали, что жидкие фракции содержали в основном моноароматические соединения. Наибольшее количество стирола образуется в результате термического разложения полистирола, который был основным компонентом пластиковой смеси. Глина Ваду Кришулуй отмечена как наиболее эффективный катализатор термического разложения пластиковой смеси.

Подводя итоги, можно сказать, что самые высокие выходы жидкости были получены для ПЭНП на катализаторе Фуллеровой земли (91,0 масс.%) [2]; ПП на природном глинистом минерале из Индонезии, импрегнированном наночастицами $LaFeO_3$ (88,8 масс.% на 5-м цикле) [7]. Следует подчеркнуть, что в последнем случае рост выхода целевых продуктов обеспечивался специфическим эффективным промотором – ферритом лантана. Это существенное отличие катализатора привлекает внимание к перспективам некислотной модификации глин [8,9].

Результаты многочисленных исследований свидетельствуют о том, что основными экспериментальными параметрами термокаталитической конверсии пластмасс являются температура реакции, кислотность модифицированных катализаторов и соотношение катализатор: пластик. Варьируя параметры, можно добиться существенного увеличения выхода жидких углеводородов в процессе конверсии пластмасс [8].

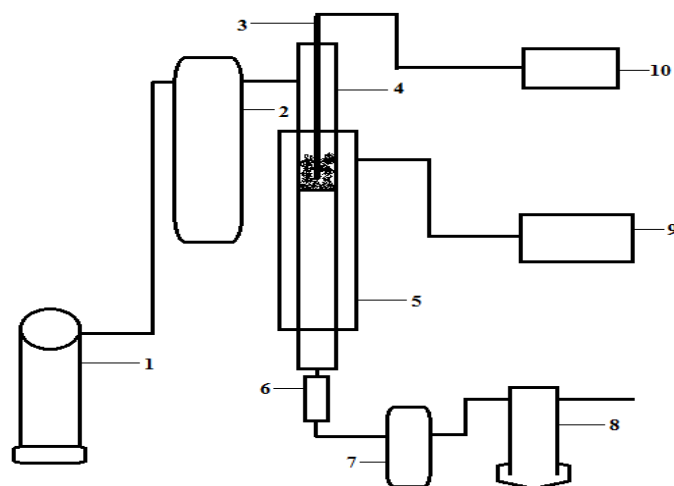
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика приготовления реакционной смеси

Предварительно измельченный образец полимера и моторное масло помещали в фарфоровую чашку и оставляли на 1 час при комнатной температуре. Массовое соотношение полимер: моторное масло составляло 1:1. Далее смесь нагревали до получения вязкого раствора полимера, и в горячий раствор вносили навеску порошка катализатора при непрерывном перемешивании. Полученную смесь оставляли при комнатной температуре до получения твердой пленки. Массовое соотношение полимер: моторное масло:катализатор составляло 1:1:1. Полученные твердые пленки измельчали до размера 2-3 мм и загружали в каталитический реактор.

Методика проведения каталитического разложения полимеров

Эксперименты по термокаталитическому превращению проводили в каталитической установке с использованием реактора проточного типа с неподвижным слоем катализатора и реагента (рис. 1).



1 – баллон с аргоном, 2 – реометр, 3 – хромель-алюмелевая термопара, 4 – реактор, 5 – трубчатая печь, 6 – обратный холодильник, 7 – приемник, 8 – барботер с неполярным растворителем, 9 – милливольтметр, 10 – ЛАТР

Рисунок 1 – Принципиальная схема установки для проведения каталитической деструкции полимеров

Навеску измельченных пленок реакционной смеси помещали в реактор с впаянной пазухой для термопары. Температуру поднимали постепенно, изотермически выдерживали при 300°C, либо 350°C. Температурный режим задавали и поддерживали с помощью ЛАТР а и хромель-алюмелевой термопары. Сбор жидких продуктов осуществляли в приемник, установленный на выходе из реактора. Конверсию смеси полимер – моторное масло проводили в инертной атмосфере аргона, поток которого регулировали с помощью реометра; скорость потока составляла 4800 см³/ч.

Степень превращения полимеров оценивали по массовому выходу жидких продуктов деструкции (масс.%) с учетом суммарной массы полимера и растворителя.

Методика проведения хроматографического анализа

Состав жидких продуктов деструкции изучали на газовом хроматографе марки Gas Chromatograph Agilent 7890A, снабженном ионизационно-пламенным детектором. Разделение вели на кварцевой капиллярной колонке НР – 5ms (длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина фазы 0,25 мкм) с неподвижной жидкой фазой (5%-фенил)-метилполисилоксан с программированным подъемом температуры от 27°C до 260°C со скоростью 5°C/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термокаталитическое конверсия полипропилена в жидкое топливо

Как показал анализ литературы, проблемой утилизации полимерных отходов с целью получения жидких моторных топлив с использованием недорогих и доступных катализаторов занимаются ведущие ученые различных стран. На кафедре общей химии Белгородского государственного национально-исследовательского университета уже была разработана методика переработки полиолефинов в нефтеподобный набор углеводородов с использованием в качестве катализаторов глины Белгородской области. Однако существует проблема обеспечения контакта полимеров с поверхностью катализатора. Данный фактор оказывает непосредственное влияние на скорость протекания процесса, выход и состав получаемых продуктов. В качестве растворителя полимеров в настоящей работе предложено использовать моторное масло.

Эксперимент по термокаталитическому превращению полиэтилена и полипропилена с моторным маслом в присутствии образцов исходной и модифицированной глины показал, что природа и выход продуктов деструкции существенным образом зависят от типа катализатора и особенностей строения полимера.

Для смеси полиэтилен – моторное масло на всех исследуемых катализаторах в условиях проведения опыта жидкие продукты не наблюдали. Образовывались лишь маслянистые продукты желтого цвета.

Термическую деструкцию полипропилена и моторного масла не проводили, так как полученная реакционная смесь после высушивания представляла собой мягкую, маслянистую на ощупь, пленку и ее загрузка в каталитический реактор не представлялась возможным. Результаты термокаталитического превращения смеси полипропилена и моторного масла в присутствии исходного и модифицированных образцов глинистого материала представлены в таблице 1.

Таблица 1

Выход жидких продуктов каталитической деструкции смеси
полипропилена и моторного масла

| Образец катализатора | Образец | Выход жидких продуктов (масс.%) ($\pm 2\%$) |
|---------------------------------------|---------|---|
| Исходный образец глинистого материала | ГП | 34 |
| Полученный обработкой 2н H_2SO_4 | Г-2S | 42 |
| Полученный обработкой 4н H_2SO_4 | Г-4S | 44 |
| Полученный обработкой 2н HCl | Г-2Cl | 37 |
| Полученный обработкой 4н HCl | Г-4Cl | 51 |
| Полученный обработкой 2н HNO_3 | Г-2N | 51 |
| Полученный обработкой 4н HNO_3 | Г-4N | 45 |

Согласно полученным результатам, все исследуемые катализаторы способны осуществлять деструкцию смеси полипропилен - моторное масло до жидких углеводородов. Варьирование условий кислотной обработки позволяет не только произвести ионный обмен кальция, магния и других катионов глин на протоны, но и регулировать кислотность глинистого материала [9]. Согласно полученным данным, природа и концентрация кислоты, используемой для обработки образца глины, оказывает существенное влияние на результат конверсии смеси полипропилен – моторное масло. Исходная глина оказывает наименьшую каталитическую активность. Наибольший выход целевых продуктов 51 масс.% получен на катализаторах, обработанных 4 н соляной и 2 н азотной кислотами. Для серной и соляной кислот повышение концентрации растворов способствует росту количества получаемых продуктов от 42 до 44 масс.% и от 37 до 51 масс.% соответственно. В случае обработки глинистого материала азотной кислотой наблюдается обратная зависимость.

Каталитическая активность алюмосиликатов во многих процессах определяется наличием кислотных центров. Бренстедовская и Льюисовская кислотность соединений обусловлена наличием атомов алюминия. Согласно

данным таблицы 2 содержание алюминия (масс.%) для всех образцов практически одинаков, а силикатный модуль варьируется в небольшом интервале значений 8,0 – 8,9. Также стоит отметить, что образец ГИ имеет наименьшее значение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, однако он показал наименьший выход жидких продуктов. Данный факт требовал дополнительных исследований.

Характеристики исходного глинистого материала и образцов катализаторов, полученных на его основе, представлены в таблице 2.

Таблица – 2

Характеристики исходного глинистого материала и исследуемых катализаторов, полученные на его основе

| Образец катализатора | Химический состав | | Площадь удельной поверхности по однотоочечному методу БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$, $S \pm 5\%$ | Общий объем, $\text{см}^3/\text{г}$, $V \pm 5\%$ | Средний размер пор, А, ($\pm 5\%$) |
|----------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--|---|--------------------------------------|
| | Al, масс.% ($\omega \pm 3$) | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | | | |
| ГИ | 11,7 | 8,0 | 39 | 0,055 | 57 |
| Г-2S | 11,3 | 8,5 | 37 | 0,065 | 70 |
| Г-4S | 11,5 | 8,2 | 52 | 0,067 | 52 |
| Г-2Cl | 11,1 | 8,9 | 50 | 0,066 | 53 |
| Г-4Cl | 11,2 | 8,6 | 51 | 0,066 | 53 |
| Г-2N | 11,1 | 8,7 | 51 | 0,067 | 54 |
| Г-4N | 11,4 | 8,5 | 50 | 0,068 | 54 |

При кислотной обработке исходный глинистый материал претерпевает значительные изменения химического и фазового состава. Химический состав катализаторов, полученных кислотной обработкой, по данным энергодисперсионного анализа приведен в таблице 3.

Таблица – 3

Химический состав катализаторов, полученных кислотной обработкой

| Образец катализатора | Содержание основных составляющих, масс. % | | | | | | | |
|----------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------------------|------------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O |
| ГИ | 54,60 | 16,08 | 5,08 | 0,91 | 17,80 | 2,32 | 0,40 | 2,71 |
| Г-2S | 72,47 | 14,44 | 6,89 | 0,87 | 0,99 | 1,54 | 0,12 | 2,68 |
| Г-4S | 70,92 | 14,64 | 7,65 | 1,32 | 1,11 | 1,48 | 0,15 | 2,73 |
| Г-2Cl | 74,29 | 14,13 | 5,48 | 0,89 | 0,80 | 1,43 | 0,16 | 2,81 |
| Г-4Cl | 72,70 | 14,35 | 6,87 | 0,95 | 0,81 | 1,49 | 0,15 | 2,68 |
| Г-2N | 72,18 | 14,11 | 7,51 | 1,05 | 0,84 | 1,44 | 0,13 | 2,74 |
| Г-4N | 72,51 | 14,52 | 7,04 | 1,01 | 0,58 | 1,48 | 0,23 | 2,63 |

Рентгенофазовый анализ

Согласно данным таблицы 3, при кислотной обработке исходного глинистого материала происходит удаление катионов K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, которые являются обмен способными на ионы водорода. Незначительный выход в раствор алюминия может свидетельствовать о разрушении кристаллической структуры и частичной аморфизации алюмосиликата.

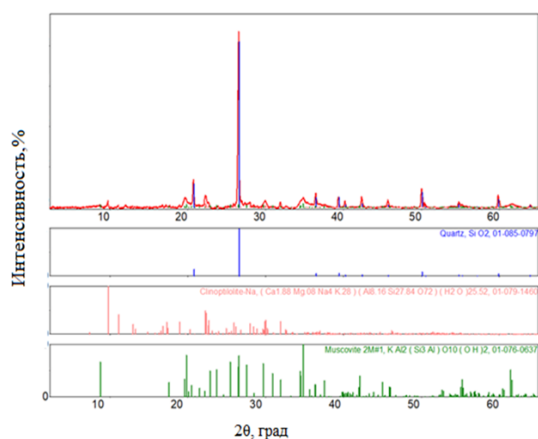


Рисунок 2 – Рентгеновские порошковые дифрактограммы образцов катализаторов

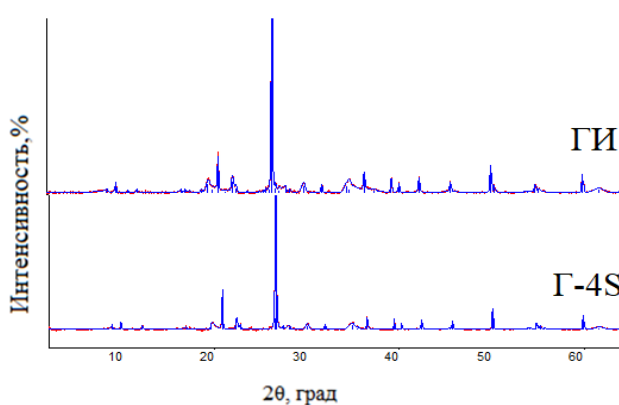


Рисунок 3 – Рентгеновская порошковая дифрактограмма образца исходного глинистого материала

Это подтверждается результатами РФА. Дифрактограммы для образцов ГИ и Г-4S приведены в качестве примера на рисунке 2,3. При кислотном воздействии на порошковых дифрактограмм наблюдается уменьшение интенсивности рефлексов с их небольшим расширением, что свидетельствует о частичной аморфизации структуры составляющих компонентов глинистого материала.

Анализ методом газовой хроматографии.

Активность исследуемых катализаторов проводили методом сравнения хроматограмм (рис. 4). Данный метод дает возможность провести качественную обработку хроматограмм. Полученные результаты показали различие компонентного состава продуктов деструкции для всех исследуемых образцов катализаторов. Максимумы наблюдаются в достаточно широком диапазоне значений времени удерживания. Узкое распределение продуктов по числу углеродных атомов фиксируется для образца Г-2N. Данный факт дает возможность утверждать, что исходный и модифицированные образцы глинистого материала дают возможность направленно регулировать состав получаемых продуктов в реакции термokatалитической конверсии.

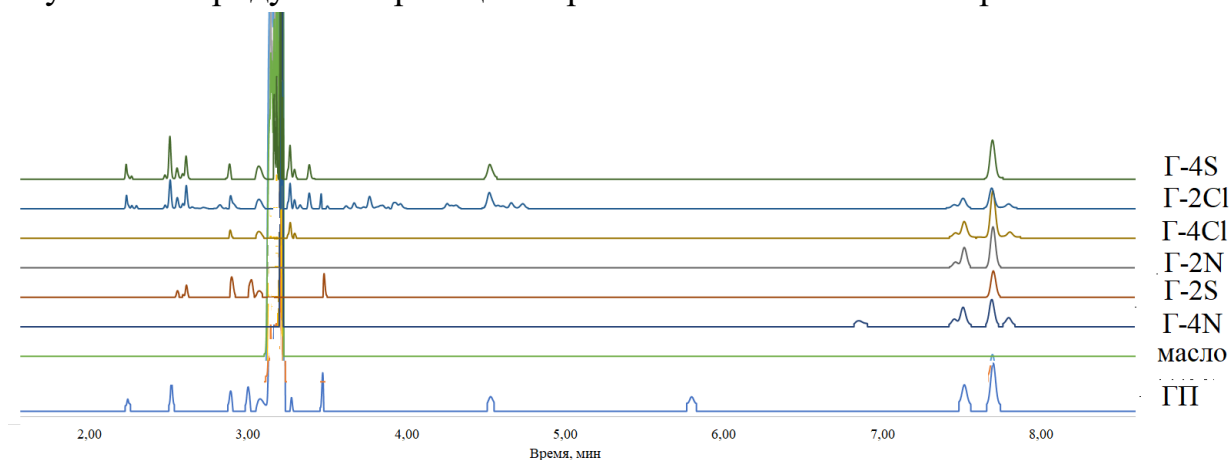


Рисунок 4 – Хроматограммы образцов жидких продуктов конверсии полипропилена и моторного масла в присутствии исследуемых катализаторов

Выводы

Кислотная обработка глинистого материала оказывает влияние на концентрацию поверхностных кислотных центров. Способность исследуемых катализаторов превращать смесь полипропилен-моторное масло в жидкие углеводороды зависит количества и их доступности кислотных центров определенной силы. Выполнен комплексный анализ исходного глинистого материала и образцов, полученных кислотным модифицированием, на его основе методами РФА и хроматографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhou N., Dai L., Lv Y., Li H., Deng W., Guo F., Chen P., Lei H., Ruan R. Catalytic pyrolysis of plastic wastes in a continuous microwave assisted pyrolysis system for fuel production // Chemical engineering journal. 2021. Vol. 418. P. 129412.
2. Khan K., Hussain Z. Comparison of the catalytic activity of the commercially available clays for the conversion of waste polyethylene into fuel products // Journal of the chemical society of Pakistan. 2011. Vol. 33.P. 956–959.
3. Marcilla A., Gómez A., Menargues S., Ruiz R. Pyrolysis of polymers in the presence of a commercial clay // Polymer degradation and stability. 2005. Vol. 88. P. 456–460.
4. Chen Z., Wang Y., Sun Z. Application of Co Ni intercalated vermiculite catalyst in pyrolysis of plastics // Journal of physics: Conference series. 2021. Vol. 1885. P. 032030.
5. Cho K.-H., Jang B.-S., Kim K.-H., Park D.-W. Performance of pyrophyllite and halloysite clays in the catalytic degradation of polystyrene // Reaction kinetics and catalysis letters. 2006. Vol. 88. P. 43–50.
6. Filip M., Pop A., Perhaița I., Trusca R., Rusu T. The effect of natural clays catalysts on thermal degradation of a plastic waste mixture // Advanced engineering forum. 2013. Vol. 8–9. P. 103–114.
7. Nguyen L.T.T., Poinern G.E.J., Le H.T., Nguyen T.A., Tran C.M., Jiang Z. A LaFeO₃ Supported natural-clay-mineral catalyst for efficient pyrolysis of polypropylene plastic material // Asia-pacific journal of chemical engineering. 2021. Vol. 16. P. 2695.
8. Seliverstov, E.S.; Furda, L.V.; Lebedeva, O.E. Thermocatalytic Conversion of Plastics into Liquid Fuels over Clays. *Polymers* 2022, 14, 2115. <https://doi.org/10.3390/polym14102115>
9. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 407 с.