

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Л.В. Фурда, Д.Е. Смальченко, Е.Н. Титов, О.Е. Лебедева

Любовь Владимировна Фурда, Дмитрий Евгеньевич Смальченко, Евгений Николаевич Титов,
Ольга Евгеньевна Лебедева*

Кафедра общей химии, Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Победы, 85, Белгород, Российская Федерация, 308015

E-mail: OLebedeva@bsu.edu.ru *

Изучен процесс термокаталитического превращения полипропилена в жидкие углеводороды с использованием в качестве катализаторов аморфных алюмосиликатов с содержанием алюминия 1,6-12,9% масс. Алюмосиликаты синтезировали золь-гель методом путем гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии соли алюминия при pH=9. Все образцы алюмосиликатов обладали кислотными центрами со значением pK_a 3,46 - 5,00, имели развитую поверхность. Определены текстурные свойства алюмосиликатов. Термокаталитическое превращение полипропилена проводили в установке с использованием реактора проточного типа с неподвижным слоем смеси катализатора и реагента при массовом соотношении полимер : катализатор 3 : 1 в атмосфере аргона при постепенном подъеме температуры в интервале 300 – 450 °С. Установлено, что образец силикагеля, не содержащий в своем составе алюминия, неактивен в деструкции полипропилена, остальные катализаторы способствуют конверсии полипропилена в жидкие углеводороды. Наибольший выход жидких продуктов составил 80% для катализатора с содержанием алюминия 8,1% масс. Методом газо-жидкостной хроматографии в катализате для всех изученных образцов были идентифицированы насыщенные углеводороды. Показано влияние концентрации кислотных центров на химический и фракционный состав целевых продуктов. Для исследуемых алюмосиликатов с одинаковыми значениями pK_a увеличение концентрации алюминия способствует образованию более легкой углеводородной фракции. Для катализатора с наибольшим содержанием алюминия идентифицированы n-алканы состава C_5-C_{10} ; данный катализат наиболее близок по составу к бензиновой нефтяной фракции. Это позволяет рассматривать вторичные полиолефины как альтернативный источник моторных топлив. Методом дифференциально-термического анализа установлено влияние состава катализатора на максимальную температуру деструкции полипропилена.

Ключевые слова: термокаталитическая деструкция, полиолефины, полипропилен, алюмосиликаты, кислотные центры

THERMOCATALYTIC DEGRADATION OF POLYPROPYLENE IN PRESENCE OF ALUMINUM SILICATES

L.V. Furda, D.E. Smalchenko, E.N. Titov, O.E. Lebedeva

Lyubov V. Furda, Dmitry E. Smalchenko, Evgeny N. Titov, Olga E. Lebedeva*

Department of General Chemistry, Belgorod State National Research University, Pobedy st., 85, Belgorod,
308015, Russia

E-mail: OLebedeva@bsu.edu.ru*

The process of thermocatalytic conversion of polypropylene into liquid hydrocarbons using amorphous aluminum silicates with aluminum content of 1.6-12.9 wt.% as catalysts was studied. The aluminum silicates were synthesized by sol-gel method using hydrolysis of tetraethoxysilane in a presence of aluminum salt at pH=9. All samples possessed acidic sites with pK_a value of 3.46-5.00 and had a developed surface. Textural properties of the aluminum silicates were determined. Thermocatalytic conversion of polypropylene was carried out in a flow fixed-bed reac-

tor with a fixed layer of the mixture of the catalyst and the reagent at a mass ratio of polymer : catalyst of 3 : 1 in argon atmosphere with a gradual rise of temperature in the range of 300 – 450 °C. The sample of silica, which did not contain aluminum, was demonstrated to be inactive in polypropylene degradation, while other catalysts provided conversion of polypropylene into liquid products. The highest yield of liquid products was 80% for a catalyst with an aluminum content of 8.1 wt.%. According to the results of GLC saturated hydrocarbons were identified among the products for all samples. The effect of the concentration of acidic centers on the chemical and fractional composition of the target products was shown. For the studied aluminum silicates with the same pK_a values, an increase in the aluminum content favored the formation of a lighter hydrocarbon fraction. For the catalyst with the highest aluminum content the n-alkanes of C_5 - C_{10} composition were identified. These products were closest to gasoline oil fraction. This provides a possibility to consider secondary polyolefins as an alternative source of motor fuels. An influence of catalyst composition on maximal temperature of polyethylene degradation was determined by differential thermal analysis.

Key words: thermocatalytic degradation, polyolefins, polypropylene, aluminum silicates, acidic sites

Для цитирования:

Фурда Л.В., Смальченко Д.Е., Титов Е.Н., Лебедева О.Е. Термокаталитическая деструкция полипропилена в присутствии алюмосиликатов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 6. С. 85–89

For citation:

Furda L.V., Smalchenko D.E., Titov E.N., Lebedeva O.E. Thermocatalytic degradation of polypropylene in presence of aluminum silicates. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 6. P. 85–89

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время использование различного рода каталитических систем в деструкции полиолефинов в литературе обсуждается достаточно широко, так как многочисленные и разнообразные превращения полимеров достигаются в присутствии катализаторов [1-8]. Каталитическая деструкция позволяет получать более узкий и специфичный набор продуктов [7, 9, 10] и даже дает возможность рассматривать вторичные полиолефины как альтернативный источник моторных топлив [4, 11, 12].

Вследствие особенностей строения молекул полиолефинов направление протекания деструкции значительно зависит от размера пор катализатора и наличия активных центров как на поверхности, так и внутри пор. Так, в работах [5-8, 13, 14] исследовали термокаталитическое превращение полиэтилена и полипропилена в присутствии цеолитов. Показано, что основными продуктами деструкции являются газообразные углеводороды, что связано с наличием микропористой структуры и высокой кислотностью данных алюмосиликатов. Мезопористые молекулярные сита, в отличие от цеолитов, обеспечивают диффузию в порах крупных органических молекул и способствуют получению жидких фракций с точками кипения в диапазоне бензинов [6, 7, 9, 10, 13-15]. Представ-

ляло интерес оценить особенности протекания процесса для аморфных катализаторов с развитой поверхностью.

Целью настоящей работы является исследование каталитических свойств аморфных алюмосиликатов в деструкции полипропилена как модельного полиолефина, производство которого неуклонно растет [16].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве образца полипропилена исследовали одноразовые стаканы, полученные в соответствии с ГОСТ 50962-96. Термокаталитическое превращение проводили в присутствии гидрата оксида кремния $AS(0)$ либо аморфных алюмосиликатов с различным содержанием алюминия, далее обозначенных как $AS(x)$, где x – содержание алюминия (% масс.).

Катализаторы синтезировали золь-гель методом путем совместного гидролиза при $pH = 9$ спиртового раствора тетраэтоксисилана (в соотношении тетраэтоксисилан:спирт 1:1) и водного раствора нитрата алюминия заданной концентрации. Полученные катализаторы являются рентгеноаморфными с широким распределением частиц по размерам и обладают одинаковым набором кислотных центров в интервале значений pK_a 3,46-5,00. Для образца гидрата оксида кремния данные

центры не обнаружены. Текстуальные свойства катализаторов приведены в табл. 1. Более подробно методика приготовления и характеристики данных образцов представлены в работе [17].

Таблица 1

Характеристики алюмосиликатных катализаторов
Table 1. Characteristics of aluminum silicates catalysts

Катализатор	Удельная поверхность, м ² /г	Поверхность микропор, м ² /г	Объем пор, см ³ /г
АС(0)	149	16	0,59
АС(1,6)	167	13	1,01
АС(2,4)	110	10	0,53
АС(8,1)	129	8	0,62
АС(12,0)	324	0	0,79
АС(12,9)	184	9	0,86

Для приготовления реакционной смеси в горячий раствор полипропилена в *m*-ксилоле (1:4 масс.) вносили навеску катализатора, перемешивали и оставляли до испарения растворителя. Массовое соотношение полимер:катализатор составляло 3:1. Эксперименты по деструкции полипропилена проводили с использованием реактора, где смесь полиэтилена и катализатора находились в неподвижном слое в токе аргона (скорость потока 4800 см³/ч), при постепенном подъеме температуры в интервале 300-450 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Процесс термокаталитической деструкции полипропилена был также изучен методом термogravиметрического и дифференциально-термического анализа (ТГА/ДТА) на термоанализаторе SDT

Q600. Нагревание реакционной смеси осуществлялось в атмосфере аргона со скоростью 5 °С/мин.

Для определения состава жидких продуктов деструкции использовали газохроматографический анализ на хроматографе Agilent 7890А, снабженном ионизационно-пламенным детектором. Разделение продуктов проводили на кварцевой капиллярной колонке HP-5ms (длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина фазы 0,25 мкм) с неподвижной жидкой фазой (5%-фенил, 95%-метилполисилоксан) с программированным подъемом температуры от 27 °С до 260 °С со скоростью 5 °С/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кислотность катализатора относится к важнейшим факторам, влияющим на направление деструкции полиолефинов и ее эффективность [15, 18-20]. Кислотность алюмосиликатов определяется наличием атомов алюминия. Следовательно, для ряда алюмосиликатов одинаковой структуры можно было ожидать зависимости каталитической активности от содержания алюминия в образце. Действительно, при осуществлении деструкции полипропилена в отсутствие катализатора жидкие продукты не наблюдались, образец гидрата оксида кремния АС(0) также не является активным. Все алюмосиликаты проявляют достаточно высокую активность в конверсии полипропилена в жидкие продукты (табл. 2). Максимальное количество целевых продуктов получено в присутствии образца АС(8,1). Дальнейшее повышение количества алюминия приводит к снижению выхода жидких продуктов.

Таблица 2

Выход жидких продуктов деструкции полипропилена (% масс.)

Table 2. The yield of liquid products of the polypropylene destruction (wt.%)

Катализатор	АС(0)	АС(1,6)	АС(2,4)	АС(8,1)	АС(12,0)	АС(12,9)
Выход, % масс. (±2%)	0	55	69	80	64	65

По результатам хроматографического анализа жидких продуктов (табл. 3) во всех исследуемых пробах были идентифицированы насыщенные углеводороды. При использовании катализатора АС(1,6) алканы представлены практически всеми линейными гомологами исследуемого ряда. В случае АС(12,9) идентифицированы только легкие углеводороды состава C₅-C₁₀. Это согласуется с имеющимися представлениями: известно, что

увеличение количества кислотных центров способствует протеканию вторичных реакций и образованию более легких углеводородов различного строения [21]. В присутствии катализатора АС(12,9) получаемый при деструкции набор углеводородов наиболее близок по составу к бензиновой нефтяной фракции.

Результаты, полученные для исследуемых смесей в условиях термического анализа, показав-

Таблица 3

Состав жидких продуктов деструкции полипропилена, полученный методом газовой хроматографии с использованием эталонных соединений гомологического ряда n-алканов

Table 3. Composition of liquid polypropylene degradation products obtained by gas chromatography using reference compounds of the homologous series of n-alkanes

n-алкан	Содержание в катализате, мг/см ³ , при использовании:				
	AC(1,6)	AC(2,4)	AC(8,1)	AC(12,0)	AC(12,9)
C ₃ H ₁₂	4,6	-	-	-	1,0
C ₆ H ₁₄	-	-	-	-	-
C ₇ H ₁₆	0,3	-	-	-	6,9
C ₈ H ₁₈	3,1	2,0	3,5	0,8	6,6
C ₉ H ₂₀	-	1,9	0,9	0,9	3,7
C ₁₀ H ₂₂	4,4	1,3	1,3	1,6	4,1
C ₁₁ H ₂₄	5,2	3,0	3,0	1,9	-
C ₁₂ H ₂₆	-	1,8	-	1,7	-
C ₁₃ H ₂₈	3,4	-	-	-	-
C ₁₄ H ₃₀	8,6	-	-	-	-
C ₁₅ H ₃₂	0,4	-	-	-	-
C ₁₆ H ₃₄	-	-	-	-	-
C ₁₇ H ₃₆	4,6	-	-	-	-
C ₁₈ H ₃₈	-	-	-	-	-
C ₁₉ H ₄₀	4,2	-	-	-	-

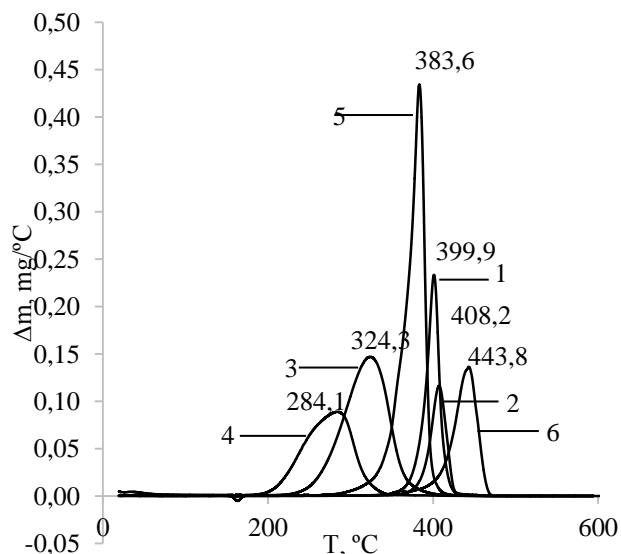


Рис. Кривые скорости потери массы смесей исследуемых катализаторов с полипропиленом: 1 – AC(1,6); 2 – AC(2,4); 3 – AC(8,1); 4 – AC(12,0); 5 – AC(12,9); 6 – без катализатора

Fig. Curves of the mass lose rate of mixture samples of the studied catalysts with polypropylene: 1 - AS(1,6); 2 - AS(2,4); 3 - AS(8,1); 4 - AS(12,0); 5 - AS(12,9); 6 – without catalyst

ли, что термодеструкция протекает в интервале температур 280-410 °C (рисунок). Присутствие катализатора способствует значительному снижению максимальной температуры деструкции. Однако явная зависимость изме-

нения максимальной температуры деструкции полипропилена от состава алюмосиликата в результате проведенных экспериментов не установлена.

ВЫВОДЫ

Проведена оценка активности ряда синтетических аморфных алюмосиликатов в процессе термодеструкции полипропилена в жидкие углеводороды. Показано влияние состава исследуемых материалов как на выход, так и на содержание целевых продуктов. Установлено, что присутствие катализатора способствует снижению максимальной температуры термической деструкции полипропилена.

Работа выполнена с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования "Технологии и Материалы НИУ "БелГУ".

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Al-Salem S., Antelava M.A., Constantinou A., Manos G., Dutta A.A. Review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *J. Environ. Manag.* 2017. V. 197. P. 177-198. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.03.084.
2. Almeida D., Marques M.F. Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste. *Polimeros.* 2016. V. 26. N 1. P. 44-51. DOI: 10.1590/0104-1428.2100.
3. Lin Y.-H., Yen H.-Y. Tertiary recycling of polyethylene waste by fluidised-bed reactions in the presence of various cracking catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2008. V. 83. N 1. P. 101-109. DOI: 10.1016/j.jaap.2008.06.004.
4. Ribeiro A.M., Machado Júnior H.F., Costa D.A. Kaolin and commercial FCC catalysts in the cracking of loads of polypropylene under refinery conditions. *Braz. J. Chem. Eng.* 2013. V. 30. N 4. P. 825-834. DOI: 10.1590/S0104-66322013000400014.
5. Onu P., Vasile C., Ciocilteu S., Iojoiu E., Darie H. Thermal and catalytic decomposition of polyethylene and polypropylene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 1999. V. 49. N 1-2. P. 145-153. DOI: 10.1016/S0165-2370(98)00109-0.
6. Lin Y.-H., Yen H.-Y. Fluidised bed pyrolysis of polypropylene over cracking catalysts for producing hydrocarbons. *Polym. degrad. stabil.* 2005. V. 89. N 1. P. 101-108. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.006.
7. Aguado J., Sotelo J.L., Serrano D.P., Calles J., Escola J.M. Catalytic conversion of polyolefins into liquid fuels over MCM-41: Comparison with ZSM-5 and amorphous SiO₂-Al₂O₃. *Energy Fuels.* 1997. V. 11. N 6. P. 1225-1231. DOI: 10.1021/ef970055v.
8. Valanciene E., Miknius L., Pedisius N. The influence of zeolite catalyst on kinetics and thermodynamics of polypropylene waste thermal degradation. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 124. N 1. P. 341-354. DOI: 10.1007/s10973-015-5150-7.
9. Jiraroj D., Chaipurimat A., Kerdsan N., Hannongbua S., Tungasmita D.N. Catalytic cracking of polypropylene using aluminosilicate catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2016. V. 120. P. 529-539. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.07.008.

10. **Obali Z., Sezgi N.A., Dogu T.** Performance of acidic MCM-like aluminosilicate catalysts in pyrolysis of polypropylene. *Chem. Eng. Comm.* 2008. V. 196. N 1-2. P. 116-130. DOI: 10.1080/00986440802301537.
11. **Kassargya C., Awada S., Gaëtan B., Kahineb K., Tazerouta M.** Gasoline and diesel-like fuel production by continuous catalytic pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene mixtures over USY zeolite. *Fuel*. 2018. V. 224. P. 764-773. DOI: 10.1016/j.fuel.3.113.
12. **Ratnasari D.K., Nahil M.A., Williams P.T.** Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2017. V. 124. P. 631-637. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.12.027.
13. **Li K., Lee S. W., Yuan G., Lei J., Lin S., Weerachanchai P., Yang Y., Wang J.-Y.** Investigation into the catalytic activity of microporous and mesoporous catalysts in the pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene mixture. *Energies*. 2016. V. 9. N 6. P. 431. DOI: 10.3390/en9060431.
14. **Syamsiro M., Saptoadi H., Norsujianto T., Noviasri P., Cheng S., Alimuddin Z., Yoshikawa K.** Fuel oil production from municipal plastic wastes in sequential pyrolysis and catalytic reforming reactors. *Energy procedia*. 2014. V. 47. P. 180-188. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.01.212.
15. **Obali Z., Sezgi N., Dogu T.** Catalytic degradation of polypropylene over alumina loaded mesoporous catalysts. *Chem. Eng. J.* 2012. V. 207-208. P. 421-425. DOI: 10.1016/j.cej.2012.06.146.
16. **Куленцан А.Л., Марчук Н.А.** Анализ основных видов продукции химического производства. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 11. С. 156-160. DOI: 10.6060/ivkkt.20196211.6106.
17. **Фурда Л.В., Рыльцова И.Г., Лебедева О.Е.** Каталитическая деструкция полиэтилена в присутствии синтетических алюмосиликатов. *Журн. прикл. химии*. 2008. Т. 81. Вып. 9. С. 1555-1558.
Furda L.V., Ryl'tsova I.G., Lebedeva O.E. Catalytic degradation of polyethylene in the presence of synthetic aluminosilicates. *Russ. J. Appl. Chem.* 2008. V. 81. N 9. P. 1630-1633. DOI: https://doi.org/10.1134/S107042720.
18. **Aguado J., Serrano D.P., San Miguel G., Escola J.M., Rodriguez J.M.** Catalytic activity of zeolitic and mesostructured catalysts in the cracking of pure and waste polyolefins. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2007. V. 78. N 1. P. 153-161. DOI: 10.1016/j.jaap.2006.06.004.
19. **Santos B.P.S., Almeida D.D., Marques M.F.V., Henriques C.A.** Degradation of polypropylene and polyethylene wastes over HZSM-5 and USY zeolites. *Catal. Lett.* 2019. V. 149. P. 798-812. DOI: 10.1007/s10562-019-02677-y.
20. **Брык М.Г.** Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия. 1989. 191 с. **Bryk M.G.** Destruction of filled polymers. М.: Khimiya. 1989. 191 p. (in Russian).
21. **Vasile C., Onu P., Barboiu V., Sabliovschi M., Moroi G.** Catalytic decomposition of polyolefins. II. Considerations about the composition and the structure of reaction products and the reaction mechanism on silica-alumina cracking catalyst. *Acta Polymerica*. 1985. V. 36. N 10. P. 543-549. DOI: 10.1002/acp.1985.010361006.

Поступила в редакцию 24.01.2020

Принята к опубликованию 13.03.2020

Received 24.01.2020

Accepted 13.03.2020