

ХИМИЯ

УДК 541.128:66.092.097:678.742.2

АКТИВНОСТЬ МЕЗО- И МИКРОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

ACTIVITY OF MESO- AND MICROPOROUS SILICA-ALUMINAS IN THE PROCESS OF THERMOCATALYTIC CONVERSION OF POLYETHYLENE

Л.В. Фурда, О.Е. Лебедева
L.V. Furda, O.E. Lebedeva

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
Россия, 309015, г. Белгород, ул. Победы, 85
Belgorod State National Research University, Pobedy St, 85, Belgorod, 308015, Russia*

E-mail: OLebedeva@bsu.edu.ru

Аннотация. Проведена сравнительная оценка активности нескольких типов цеолитов и мезопористых материалов в процессе термокаталитического превращения полиэтилена в жидкие углеводороды. Выявлены значимые факторы, влияющие на активность катализаторов.

Resumé. A comparative estimation of activity of several types of zeolites and mesoporous materials in thermocatalytic conversion of polyethylene into liquid hydrocarbons was carried out. Significant factors affecting the activity of catalysts were identified.

Ключевые слова: мезопористые алюмосиликаты, микropористые алюмосиликаты, природные алюмосиликаты, термокаталитическая деструкция, полиэтилен.

Key words: mesoporous silica-aluminas, microporous silica-aluminas, natural silica-aluminas, thermocatalytic destruction, polyethylene.

Введение

Каталитическая переработка вторичных полиолефинов в углеводороды на данный момент представляет значительный интерес. Это решает не только проблему утилизации бытовых и промышленных полимерных отходов, но и является альтернативным способом получения химического сырья и топлива.

То, что алюмосиликаты являются эффективными катализаторами превращения полиолефинов с образованием больших количеств газообразных и жидких продуктов (алканов, алкенов, ароматических соединений), известно достаточно давно. Многие авторы однозначно относят кислотность катализатора к важнейшему фактору, который определяет направление протекания процесса деструкции и эффективность используемых катализаторов. Исследования каталитического разложения полиэтилена высокой плотности до углеводородов на ZSM-5, цеолите Y, мордените и аморфных алюмосиликатах показали, что жидкие продукты включают парафины, олефины, нафтены и ароматические углеводороды. Было установлено, что чем выше кислотность катализатора, тем выше октановое число и ниже объем жидких продуктов [Schirmeretal, 2001; Ohkitaetal, 1993; Youetal, 2001; Nevesetal, 2007]. Однако, некоторые авторы полагают, что кислотность не влияет на активность катализаторов деструкции полиэтилена. В работе [Sakataetal, 1997] были изучены неокислотные мезопористые силикаты (кремнезем, мезопористый силикагель, мезопористый кремнезем FSM) и кислотные катализаторы (алюмосиликат и цеолит ZSM-5). Неокислотные катализаторы FSM ускоряют начальный этап разложения полимера по сравнению с алюмосиликатом, увеличивают выход жидких продуктов и способствуют разложению до низкомолекулярных продуктов. Полученные данные по FSM катализаторам свидетельствуют, что мезопоры, образованные кремнекислородными пластинами, могут служить «хранилищем» для радикальных частиц, ускоряющих разложения полимеров. В работе [Garforthetal, 1997] изучали



эффективность твердых катализаторов деструкции полиэтилена различной пористости и кислотности при разном температурном режиме. Деструкцию полиэтилена проводили в присутствии HZSM-5, цеолитов HY и мезопористых материалов H-MCM-41. Основными продуктами при разложении полиэтилена в присутствии HZSM-5 и H-MCM-41 были олефины состава C₃–C₅. Напротив, в случае цеолитов HY были получены углеводороды с преобладанием керосинов состава C₄–C₈. Данное различие в распределении продуктов деструкции авторы объясняют одновременным влиянием пористой структуры катализатора и достаточного количества кислотных центров различной силы. Целью настоящей работы являлось исследование и сравнение каталитической активности мезо- и микропористых алюмосиликатов в процессе разложения полиэтилена в жидкие углеводороды.

Материал и методы исследования

В настоящей работе исследовали полиэтиленовую пленку марки 15803-020, ГОСТ10354-82. В качестве катализаторов были использованы мезопористые материалы H-MCM-41 и Na-MCM-41, цеолиты с различными структурами (фожазит, ZSM-5, β-75).

Эксперимент проводили в установке проточного типа в токе аргона (скорость потока 4800 см³/ч) при постепенном повышении температуры от 350 до 400°С и постоянном термическом выдерживании при 450°С. Реакционную смесь готовили в виде твердых пленок путем введения в горячий раствор полиэтилена порошка катализатора с последующим охлаждением при комнатной температуре. В качестве растворителя полиэтилена использовали м-ксилол. Соотношение полиэтилен : катализатор для всех образцов составляло 10:1. Выход жидких продуктов определяли гравиметрически.

Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ (ТГА/ДТА) проводили на термоанализаторе SDTQ600. Нагревание образца осуществлялось в атмосфере аргона со скоростью 5 градусов в минуту.

Кислотность поверхности образцов алюмосиликатов оценивали с помощью индикаторного метода Гаммета. В основе метода лежит адсорбция одноосновных индикаторов на поверхности твердых веществ из водной среды. Ассортимент используемых реактивов, позволяющих регистрировать кислотно-основные центры, находился в диапазоне рК_a от 0.80 до 8.80.

Жидкие продукты деструкции анализировали на хромато-масс-спектрометре «Сатурн 2000» фирмы «Вариан» с ионной ловушкой. Разделение продуктов происходило на кварцевой капиллярной колонке длиной 30 м с внутренним диаметром 0.25 мм, с неподвижной жидкой фазой служил CP-Sil8CB, с программированием температуры от 50°С до 180°С, 3 градуса в минуту до 250°С, 10 градусов в минуту, температура испарителя 300°С.

Результаты и их обсуждение

Результаты каталитического эксперимента по деструкции полиэтилена представлены в таблице 1. Натриевая форма MCM-41 не катализирует превращение полиэтилена. Остальные образцы в той или иной степени осуществляют конверсию полиэтилена.

Таблица 1
Table 1

Выход жидких продуктов деструкции полиэтилена
The yield of liquid products of polyethylene degradation

Образец	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Выход продуктов, % масс.
Na-MCM-41	30	0
H-MCM-41	70	28
H-MCM-41	140	30
Фожазит	80	39
ZSM-5	80	6
H-β-75	82	25

Закономерности протекания термокаталитического превращения полиэтилена в присутствии природных алюмосиликатов были довольно подробно изучены нами ранее на примере монтмориллонитсодержащих глин [Фурда и др., 2005; Фурда, Лебедева, 2014].



Было показано, что монтмориллонитсодержащие глины, модифицированные кислотами различной природы, проявляют каталитическую активность в деструкции полиэтилена до жидких углеводородов, причем данная активность обусловлена наличием кислотных центров определенной силы. Представляло интерес оценить, насколько общими являются установленные закономерности. Выяснилось, что неактивные в деструкции полиэтилена образцы – как *Na*-MCM-41(30), так и необработанная глина – обладают основными центрами. Причем *Na*-MCM-41(30) проявляет только основность, кислотных центров у этого образца не обнаружено (табл.2). Затем было проведено сравнение кислотности образцов мезопористых алюмосиликатов MCM-41 с наиболее активным образцом модифицированной глины. При качественной оценке кислотности установлено, что *H*-MCM-41 и образцы глины, модифицированные 2*M* серной кислотой, оказались близкими по свойствам. Они способны изменять окраску индикаторов с 2.1 pK_a 5.0 (см. табл. 2). В то же время образец модифицированной глины, дополнительно к указанным, обладает кислотными центрами со значением $pK_a= 6.4$ и проявляет более высокую активность, чем образцы *H*-MCM-41.

Таблица 2
Table 2

Результаты определения кислотности катализаторов на основе MCM-41 и монтмориллонитсодержащей глины индикаторным методом
Results of determination of acidity of MCM-41 and montmorillonite containing clay catalysts by indicator method

Название индикатора	pK_a	Изменение окраски индикатора на поверхности катализатора		
		<i>Na</i> -MCM-41(30)	<i>H</i> -MCM-41 (140)	<i>H</i> -MCM-41(70)
Кристаллический фиолетовый	+0.80	-	-	-
Бриллиантовый зеленый	+1.30	-	-	-
Фуксин	+2.10	-	+	+
Метиловый оранжевый	+3.46	-	+	+
Бромфеноловый синий	+4.10	-	+	+
Метиловый красный	+5.00	-	+	+
Бромкрезоловый пурпур	+6.40	-	-	-
Феноловый красный	+8.00	+	-	-
Тимоловый синий	+8.80	+	-	-

Интересно, что исследуемые образцы *H*-MCM-41(70) *H*-MCM-41(140), имея различный химический состав, обладают одинаковыми по силе набором кислотных центров в интервале pK_a 2.1–5.0 и практически одинаково активны в превращении полиэтилена (см. табл. 1). По-видимому, активность катализаторов зависит не только от силы, но и от количества и доступности кислотных центров для реагирующих веществ на поверхности катализатора и внутри пор [Фурда и др., 2005; Фурда, Лебедева, 2014].

Предполагается, что наличие кислотных центров определенной силы может влиять не только на выход, но и на состав целевых продуктов. Для сравнения представлены данные о распределении продуктов деструкции в жидкой фракции для глины, модифицированной 2*M* H_2SO_4 , и *H*-MCM-41 (140) представлены на рисунке 1. В состав продуктов входят углеводороды различного строения. При этом содержание легкокипящих углеводородов ($t_{кип} < 200^\circ C$) составляет почти 50% от общей массы целевых продуктов для исследуемых катализаторов. На кривых распределения для исследуемых катализаторов наблюдаются ярко выраженные максимумы в области низких значений числа углеродных атомов. В случае MCM наблюдается максимум, который соответствует значению C8. Для модифицированной глины характерен менее выраженный максимум, соответствующий значениям C10–C12.

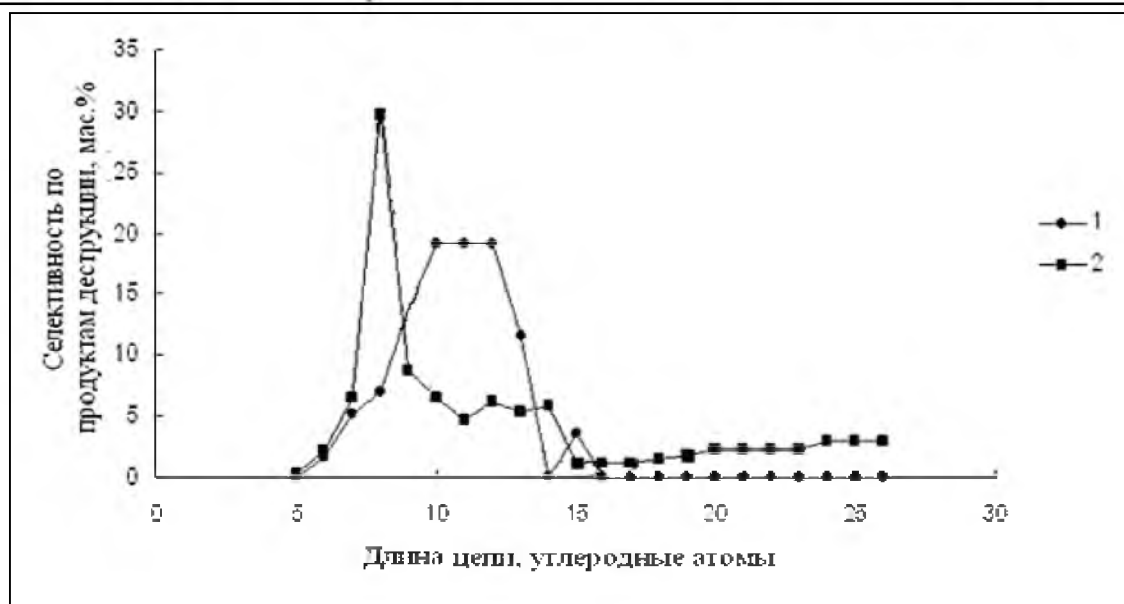


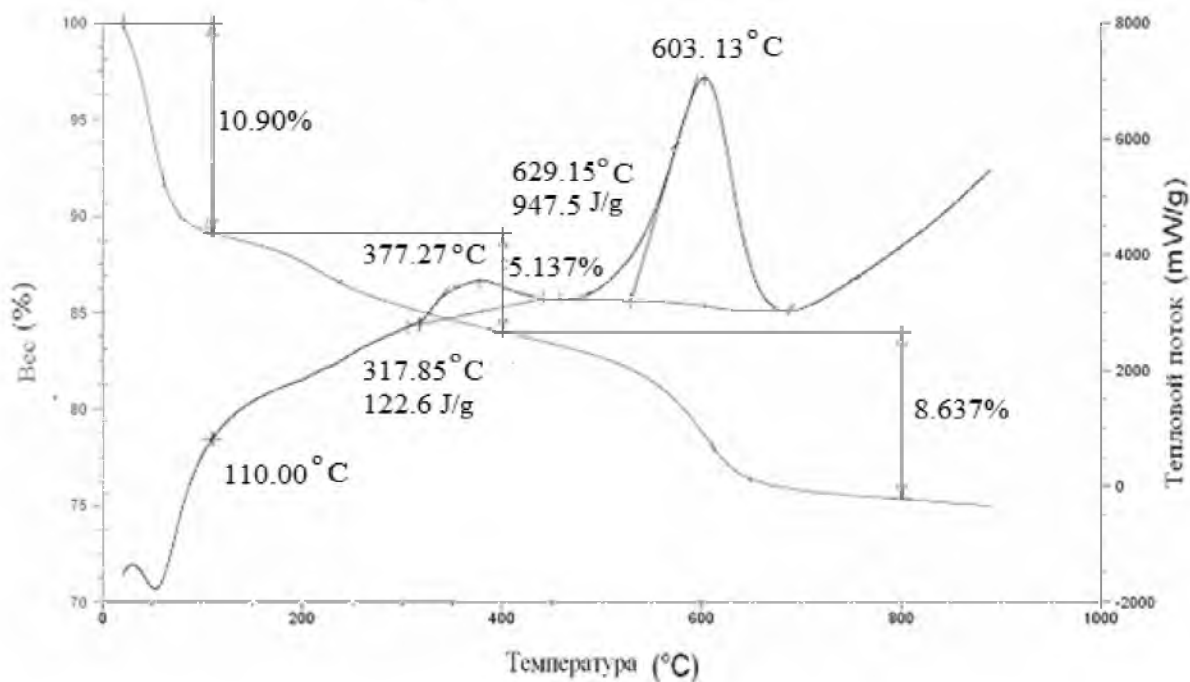
Рис. 1. Распределение жидких продуктов, полученных при каталитической деструкции полиэтилена в присутствии:

1 – глины, модифицированной 2M H₂SO₄; 2 – H-MCM-41 (140)

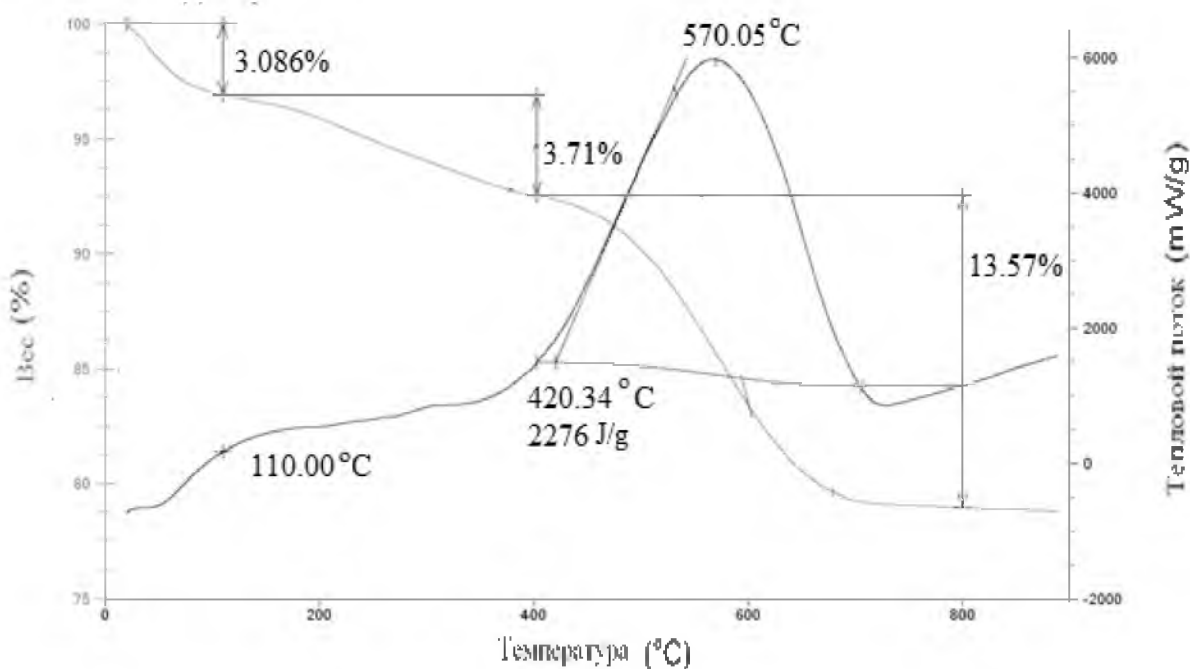
Fig. 1. The distribution of liquid products obtained by catalytic degradation of polyethylene in the presence of: 1 – clay modified with 2M H₂SO₄; 2 – H-MCM-41 (140)

О важной роли структуры катализатора свидетельствуют результаты, полученные для микропористых (цеолитных) образцов. Из данных таблицы видно, что при одинаковом содержании алюминия в исследуемых образцах ($SiO_2/Al_2O_3 \sim 80$) их активность в деструкции полиэтилена различна. Максимальное количество целевых продуктов было получено в присутствии фожазита и составило 39% масс. Наименьшую активность проявил образец ZSM-5. Данное различие в эффективности можно объяснить структурными особенностями исследуемых образцов. Известно, что фожазитная структура имеет большие и малые полости, где возможно формирование более крупных молекул углеводородов. Цеолит ZSM-5 не имеет таких полостей и представляет собой трехмерную пористую структуру, состоящую из прямых и связывающих их зигзагообразных каналов [Крылов, 2004]. Незначительный выход жидких углеводородов в случае ZSM-5 является косвенным подтверждением протекания процесса термокаталитического превращения полиэтилена не только на внешней поверхности, но и в пределах пор катализатора.

После окончания каталитического эксперимента на всех изученных катализаторах обнаруживался слой продуктов уплотнения (ПУ) черного цвета. Для более детального изучения этих продуктов были выбраны образцы мезо- и микропористых алюмосиликатов с наибольшим содержанием ПУ. Установлено, что кривые ТГА-ДСК однотипны для всех изученных образцов отработанных катализаторов (рис. 2). На кривых наблюдаются два интервала, связанные с потерей массы. В температурном интервале 110–400°C происходит, по всей вероятности, дегидратация и дегидроксилирование алюмосиликата. Значительная потеря массы в интервале температур 450–650°C, сопровождающаяся существенным экзотермическим эффектом, отвечает процессу окисления ПУ на поверхности образцов.



а



б

Рис. 2. Кривые ТГА-ДСК для отработанных катализаторов: а – *H-β-75*, б – *H-MCM-41(140)*
 Fig. 2. Curves TGA-DSC for spent catalysts: а – *H-β-75*, б – *H-MCM-41(140)*

В таблице 3 представлены характеристики процесса окисления ПУ для изученных образцов. Из приведенных данных видно, что максимальная температура окисления ПУ для микро- и мезопористых алюмосиликатов различна. Для микропористого *H-β-75* с более низким значением T_{\max} наблюдается значительная потеря массы и высокая теплотворная способность ПУ. Различие в теплотворной способности является косвенным подтверждением неодинакового состава ПУ. Предполагается, что разнообразие ПУ является одновременным эффектом различия кислотности и размера пор катализаторов и, как следствие, различного механизма протекания термокаталитического процесса.



Таблица 3
Table 3

Данные анализа методом ТГА/ДСК образцов катализаторов, покрытых слоем ПУ
Data of TGA / DSC for catalyst samples coated with a layer of solid products

Образец	T _{max} , °C	Потеря массы образца, масс. %	Выделяющаяся теплота, кДж/г ПУ
H-MCM-41 (140)	603	8.64	11
H-β-75	570	13.57	17

Выводы

Активность алюмосиликатных катализаторов в конверсии полиэтилена, а также состав и свойства плотных углеродных отложений на поверхности отработанных катализаторов зависят от силы, количества и доступности кислотных центров для реагирующих веществ на поверхности катализатора и внутри пор.

Список литературы
References

1. Крылов О.В. 2004. Гетерогенный катализ. М., ИКЦ «Академкнига», 679.
Krylov O.V. 2004. Geterogennykataliz [Heterogeneous catalysis]. Moscow, IKC "Akademkniga", 679. (in Russian)
2. Фурда Л.В., Кривенко Л.А., Лебедева О.Е. 2005. Термокаталитическое разложение полиэтилена в присутствии модифицированных глин. Известия вузов. Химия и химическая технология, 48 (11): 60–63.
Furda L.V., Krivenko L.A., Lebedeva O.E. 2005. Thermocatalytic degradation of polyethylene over modified clays. Izvestija vuzov. Himija i himicheskaja tehnologija, 48 (11): 60–63. (in Russian)
3. Фурда Л.В., Лебедева О.Е. 2014. Влияние кислотности модифицированных монтмориллонитсодержащих глин на термическую деструкцию полиэтилена. Наукові праці ДонНТУ. Хімія і хімічна технологія, 2 (23): 178–183.
Furda L.V., Lebedeva O.E. 2014. The influence of acid-modified montmorillonite containing clays on thermal destruction of polyethylene. Naukovi pracі DonNTU. Himija i himichnatehnologija, 2 (23): 178–183. (in Russian)
4. Garforth A., Fiddy S., Lin Y.H., Ghanbarisiakhali A., Sharratt P.N., Dwyer J. 1997. Catalytic degradation of high density polyethylene: an evaluation of mesoporous and microporous catalysts using thermal analysis. Thermochimica acta, 294 (1): 65–69.
5. Neves I.C., Botelho G., Machado A.V., Rebelo P. 2007. Catalytic degradation of polyethylene: an evaluation of dealuminated Y zeolites using thermal analysis. Materials chemistry and physics, 104 (15): 5–9.
6. Ohkita H., Nishiyama R., Tochihara Y., Mizushima T. 1993. Acid properties of silica-alumina catalysts and catalytic degradation of polyethylene. Industrial and chemistry research, 32 (12): 3112–3116.
7. Sakata Y., Uddin M.A., Muto A., Kanada Y., Koizumi K., Murata K. 1997. Catalytic degradation of polyethylene into fuel oil over mesoporous silica (KFS-16) catalyst. Journal of analytical and applied pyrolysis, 43 (1): 15–25.
8. Schirmer J., Kim J.S., Klemm E. 2001. Catalytic degradation of polyethylene using thermal gravimetric analysis and a cycled-spheres-reactor. Journal of analytical and applied pyrolysis, 60 (2): 205–217.
9. You Y.S., Kim J.H., Seo G. 2001. Liquid-phase catalytic degradation of polyethylene wax over silica-modified zeolite catalysts. Polymer degradation and stability, 72 (2): 329–336.