Фурда, Любовь Владимировна. Каталитическая деструкция полиэтилена в присутствии природных и синтетических алюмосиликатов : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.06 / Фурда Любовь Владимировна; [Место защиты: Иван. гос. хим.-технол. ун-т].- Иваново, 2011.- 110 с.: ил. РГБ ОД, 61 11-2/512

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального
образования «Белгородский государственный университет»



Фурда Любовь Владимировна

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА В
ПРИСУТСТВИИ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ
АЛЮМОСИЛИКАТОВ**





Специальность: 02.00.06 Высокомолекулярные соединения







Белгород -2011

**СОДЕРЖАНИЕ**

Введение 4

1. [Литературный обзор 6](#bookmark2)
	1. Способы вторичной переработки полиэтилена и других

полиолефинов 6

* 1. [Каталитическая деструкция полиолефинов 11](#bookmark5)
	2. Факторы, влияющие на протекание процесса деструкции

и выход конечных продуктов 25

1. [Экспериментальная часть 31](#bookmark7)
	1. [Характеристики исходных веществ и реактивов З 1](#bookmark8)
	2. [Физико-химические свойства образца полиэтилена 32](#bookmark9)
		1. [Методика регистрации инфракрасных спектров 32](#bookmark10)
		2. [Методика дериватографического анализа 33](#bookmark11)
		3. Методика определения молекулярной массы образца

полиэтилена 34

* 1. [Методики приготовления катализаторов 34](#bookmark14)
	2. [Методика каталитической деструкции полиэтилена 37](#bookmark15)
	3. Методики исследования продуктов каталитической

деструкции полиэтилена 39

* 1. Физико-химические свойства образцов

алюмосиликатных катализаторов 39

* + 1. [Методика химического анализа 39](#bookmark18)
		2. [Методика рентгенофазового анализа 40](#bookmark19)
		3. Методика определения текстурных свойств

алюмосиликатов 41

* + 1. Методика оценки морфологии поверхности

образцов алюмосиликатных катализаторов 45

* 1. Методика определения кислотно-основных свойств

алюмосиликатов



з

[З Обсуждение результатов 49](#bookmark26)

1. Превращение полиэтилена в жидкие углеводороды на

алюмосиликатных катализаторах различной природы 49

1. Влияние условий реакции на процесс конверсии

полиэтилена до жидких углеводородов 49

1. Анализ жидких продуктов каталитического

превращения полиэтилена 50

1. Механизм каталитического превращения

полиэтилена в жидкие углеводороды 55

1. Зависимость степени превращения полиэтилена в жидкие углеводороды от состава и кислотности

исследуемых катализаторов 60

1. Особенности конверсии полиэтилена в присутствии

катализаторов на основе природного сырья 68

1. Твердые продукты каталитической деструкции

полиэтилена 75

Выводы 84

[Список литературы 86](#bookmark42)

[Приложение 102](#bookmark43)

**ВВЕДЕНИЕ Актуальность работы**

В настоящее время растет объем промышленных и бытовых полимерных отходов; во многом это обусловлено чрезвычайно медленным биоразложением наиболее распространенных полимеров, в частности, полиэтилена. Значительная часть отходов полиэтилена остается неутилизованной, тогда как эти отходы могли бы стать ценным вторичным сырьем для химической промышленности. Даже простое термическое разложение полимеров приводит к получению мономеров и олигомеров, которые можно применять при повторном синтезе полимеров. Использование катализаторов в процессе термической деструкции полимерных отходов позволяет существенно расширить ассортимент продуктов конверсии и целенаправленно регулировать их состав в направлении получения не только олефинов, но и, например, алканов, арснов, диенов и т.д. В последние годы появился ряд работ, посвященных получению из отходов полимеров бепзиноподобного набора углеводородов, горюче-смазочных материалов, разнообразных присадок. В идеале, при получении узкого и специфического набора продуктов деструкции, они становятся сырьем для тонкого химического синтеза. Очевидно, что каталитическая деструкция более целесообразна, чем термическая, и изучение ее закономерностей представляет значительный интерес; принципиальную роль играет селективность катализаторов, определяющая направление протекания процесса.

**Цель работы**

установление закономерностей протекания деструкции полиэтилена в присутствии алюмосиликатных катализаторов различной природы и разработка эффективных катализаторов деструкции вторичного полиэтилена в нефтеподобный набор углеводородов.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи: оценка каталитической активности представительного ряда синтетических и природных алюмосиликатов; выявление факторов, влияющих на степень превращения полиэтилена и выход жидких продуктов; определение состава продуктов; выбор оптимального катализатора деструкции полиэтилена; оптимизация условий деструкции для достижения максимального выхода жидких продуктов.

**Научная новизна**

На основании систематического исследования деструкции полиэтилена в присутствии широкого набора природных и синтетических алюмосиликатов показано, что состав продуктов зависит от природы алюмосиликатного катализатора: при использовании модифицированной глины в продуктах преобладают алкены, в случае катализа мезопористыми силикатами МСМ - алканы, для аморфных алюмосиликатов характерно сопоставимое содержание алкенов, аренов и алканов. Выявлены наиболее значимые факторы, влияющие на выход жидких продуктов деструкции, и сформулировано требование к эффективному катализатору: обязательное наличие слабых кислотных центров не только внутри пор, но и на внешней поверхности катализатора: Установленные закономерности открывают перспективы направленного регулирования состава продуктов деструкции полиэтилена.

**Практическая значимость**

Продемонстрирована принципиальная возможность деструкции полиэтилена в присутствии недорогих катализаторов, получаемых на основе распространенного природного сырья; это позволяет рассматривать отходы полиэтилена как ценное вторичное сырье для получения широкого ассортимента продукции, обычно производимой из нефти. Переработка отходов вторичного полиэтилена решает экологическую задачу утилизации использованных упаковочных материалов.

ВЫВОДЫ

1. Предложена методика каталитической конверсии и определены оптимальные условия процесса каталитической деструкции полиэтилена высокого давления в присутствии алюмосиликатов для получения максимального выхода жидких углеводородов: температура, соотношение полиэтилен: катализатор.
2. Установлен состав жидких продуктов деструкции полиэтилена, образующихся в присутствии алюмосиликатных катализаторов различной природы. Показано, что при использовании в качестве катализатора модифицированной глины в продуктах преобладают алкены, в случае катализа мезопористыми силикатами МСМ — алканы, для аморфных алюмосиликатов характерно сопоставимое содержание всех типов углеводородов. Наряду с жидкими продуктами, в процессе деструкции полиэтилена на поверхности всех алюмосиликатных катализаторов образуется слой рентгеноаморфных продуктов уплотнения.
3. Высказано предположение, что деструкция на алюмосиликатных катализаторах при 400°С протекает параллельно по двум направлениям - как термическая деструкция по классическому радикальному механизму и каталитическая деструкция по ионному механизму; вклад каждого механизма зависит от свойств катализатора. Вклад радикального механизма наиболее значителен в случае использования катализаторов на основе глин, о чем свидетельствует преобладание олефинов в продуктах.
4. На основе исследования свойств представительного набора природных и синтетических алюмосиликатов сформулировано основное требование к катализатору деструкции полиэтилена в жидкие продукты: деструкция протекает, как правило, при наличии на поверхности катализатора слабых кислотных центров со значением рКа порядка 6,4. Наличие более сильных кислотных центров ведет к увеличению вклада побочных процессов. Показано, что максимальный выход легкокипящих углеводородов достигается с использованием в качестве катализатора аморфного алюмосиликата с относительно небольшим содержанием алюминия.

Установлена роль пористой структуры в формировании активности катализатора, доказано обязательное наличие слабых кислотных центров не только внутри пор, но и на внешней поверхности катализатора.