

ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ НА ОСНОВЕ ГЛИНИСТОГО МАТЕРИАЛА ПУТЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

© Л. В. Фурда, О. Г. Исакулов, О. Е. Лебедева*

Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85
* E-mail: olebedeva@bsu.edu.ru

Поступила в Редакцию 4 декабря 2023 г.
После доработки 26 декабря 2023 г.
Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

Проведена оценка каталитических свойств образцов глинистого материала месторождения Шебекинского района Белгородской области, подвергнутых механической активации, в процессе конверсии смеси полиолефин–моторное масло в жидкие углеводороды. Показано, что данные катализаторы в условиях проведения опыта не способны превращать смесь полиэтилен–моторное масло в жидкие углеводороды, однако весьма эффективны при замене полиэтилена на полипропилен. Варьирование времени механического воздействия на глинистые материалы влияет на выход продуктов термокаталитической деструкции полипропилена. Максимальный выход целевых продуктов (53 мас%) зафиксировали при термокаталитическом разложении смеси полипропилен–моторное масло в присутствии катализатора, полученного после 8 ч помола исходного глинистого материала.

Ключевые слова: деструкция полиолефинов; катализаторы; механоактивация; глинистый материал
DOI: 10.31857/S0044461823060099; EDN: SZHLNB

Одним из возможных путей решения проблемы утилизации бытовых и промышленных пластиковых отходов является переработка пластика в углеводороды. Использование селективных катализаторов для получения смеси углеводородов с ожидаемым диапазоном числа атомов углерода позволяет получать жидкие продукты с составом, аналогичным составу бензина или дизельного топлива.

Твердые кислотные катализаторы являются одними из наиболее эффективных в каталитической конверсии пластмасс. Процесс термокаталитического превращения с использованием таких материалов во многом зависит от наличия кислотных центров, количества и размера пор катализатора [1, 2]. Многие работы посвящены использованию в качестве катализаторов синтетических алюмосиликатов [см., например, 3, 4]. Микропористые цеолитные катализаторы имеют активные центры с высокой кислотностью, вызывающие скелетные превращения углеводородов [1]. Однако малый размер пор цеолитов ограничивает доступ крупных молекул к кислотным центрам, расположенным внутри каналов. Наличие этого стерического фактора приводит к значительному выходу газообразных углеводородов в составе продуктов деструкции, так как контакт полимерной цепи происходит в основном с внешней поверхностью цеолита, где протекают первичные реакции селективного распада полимера, инициированные поверхностными активными центрами катализатора.

Большой интерес в качестве катализаторов деструкции полимеров представляют недорогие и доступные природные алюмосиликаты. Высокая активность и селективность глинистых материалов в деструкции полимеров в жидкие углеводороды по сравнению с микропористыми цеолитами достигается благодаря присутствию в их структуре мезопор, способствующих увеличению доступности кислотных центров. Такая мезопористая структура позволяет снизить диффузионные ограничения для перемещения фрагментов макромолекул с меньшей молекулярной массой. Вторичные реакции, например циклизации, ароматизации, диспропорционирования, инициированные кислотными центрами средней силы, протекают внутри пор катализатора, что благо-

приятно для получения жидких углеводородов. Однако для деструкции полимеров с высокой молекулярной массой необходимо использовать катализаторы с развитой мезопористой структурой, способствующей увеличению доступности кислотных центров. Такая мезопористая структура позволяет снизить диффузионные ограничения для перемещения фрагментов макромолекул с меньшей молекулярной массой. Вторичные реакции, например циклизации, ароматизации, диспропорционирования, инициированные кислотными центрами средней силы, протекают внутри пор катализатора, что благо-

приятствует селективному образованию жидких углеводородов [5]. Продукты, полученные из пластиковых отходов с использованием глинистых катализаторов, часто характеризуются как бензиновые и дизельные фракции [6–8].

Природа активных центров практически одинакова для всех типов глин.* Исходные глины в катионных формах обычно содержат недостаточное количество кислотных центров. Как правило, для получения каталитически активных глин используют их химическую активацию путем обработки исходной глины растворами кислот [9, 10]. Кислотная обработка удаляет минеральные примеси, а межслоевые катионы замещаются ионами водорода. Кислотная активация изменяет структуру глины, что приводит к увеличению площади удельной поверхности, большей пористости и повышенной кислотности. Это дает возможность использовать данные материалы как эффективные твердые кислотные катализаторы в различных превращениях.

Достаточно большое количество работ посвящено изучению процессов механо- и механохимической активации глинистых материалов: каолинита [11], бентонита [12], монтмориллонита [13, 14] и др. В результате механохимической активации происходит изменение структуры глинистых материалов, расслаивание и разупорядоченность слоев, уменьшение размера кристаллитов и изменение дефектности кристаллической структуры вплоть до полной аморфизации вещества. Также наблюдается рост свободной поверхности частиц и увеличение реакционной способности. Изменение кристаллической структуры поверхностных слоев и возникновение на поверхности активных центров и радикалов определяют специфичность химических реакций на активированной поверхности. Повышение химической активности тонкоизмельченных материалов проявляется также в повышении каталитических свойств, что объясняется, с одной стороны, ростом площади удельной поверхности, а с другой — повышением сорбционной способности.

Известны работы, где описано получение катализаторов на основе слоистых глинистых материалов с применением механохимической активации для различных химических процессов: превращение 1,4-бутандиола в 2,3-дигидрофуран [15], окисление α -пинена *трет*-бутилгидропероксидом [16]. Однако работы, посвященные деструкции полимеров с использованием механоактивированных глинистых материалов, в литературе отсутствуют.

Цель работы — изменение физико-химических свойств глинистого материала путем механоактивации для получения эффективных катализаторов деструкции полиолефинов в жидкие углеводороды.

Экспериментальная часть

В качестве образцов полиолефинов использовали полиэтиленовую пленку марки Нф(н) (ОАО «БЗПИ») и одноразовые полипропиленовые стаканы артикул 170-0022 (ООО «Стандарт Пластик Групп»). Моторное масло (плотность при 15°C — 873 кг·см⁻³, вязкость при 40°C — 96.81 мм²·с⁻¹, индекс вязкости — 160) использовали как растворитель полиолефинов.

Катализаторы деструкции полимеров готовили на основе глинистого материала месторождения «Поляна» Шебекинского района Белгородской области, химический состав которого по данным энергодисперсионного анализа приведен в табл. 1.

Согласно результатам рентгенофазового анализа (РФА) данный материал относится к полиминеральным глинам. Минералогический состав представлен кварцем, клиноптилолитом и мусковитом (рис. 1).

Образцы катализаторов деструкции полиолефинов получали механической активацией глинистого материала. Исходный образец глины предварительно высушивали в сушильном шкафу при 110°C до постоянной массы. Навеску высушенного образца глины помещали в размольный барабан с рабочим объемом 2 л с мелющими телами корундовыми цельпечками высотой ~15 мм. Помол осуществляли при помощи лабораторной мельницы МЛ-1 с частотным регулятором (ООО «НПЦК») со скоростью вращения барабана 80 об·мин⁻¹. Мелющая загрузка составляла 35% от рабочего объема барабана. Образцы отбирали после 1, 2, 4 и 8 ч помола. Исходному глинистому материалу и полученным в процессе помола катализаторам на его основе присвоены соответствующие индексы: Г-0, Г-1, Г-2, Г-4, Г-8.

Реакционную смесь готовили следующим образом. Предварительно измельченный образец полимера и моторное масло помещали в фарфоровую чашку и оставляли на 1 ч при комнатной температуре. Далее смесь нагревали до получения вязкого раствора полимера. В горячий раствор вносили навеску порошка катализатора, перемешивали и оставляли при комнатной температуре до получения твердых пленок. Для всех образцов массовое соотношение полимер:моторное масло:катализатор составило 1:1:1. Полученные твердые пленки измельчали до 2–3 мм и загружали в каталитический реактор.

* Крылов О. В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. С. 232–269.

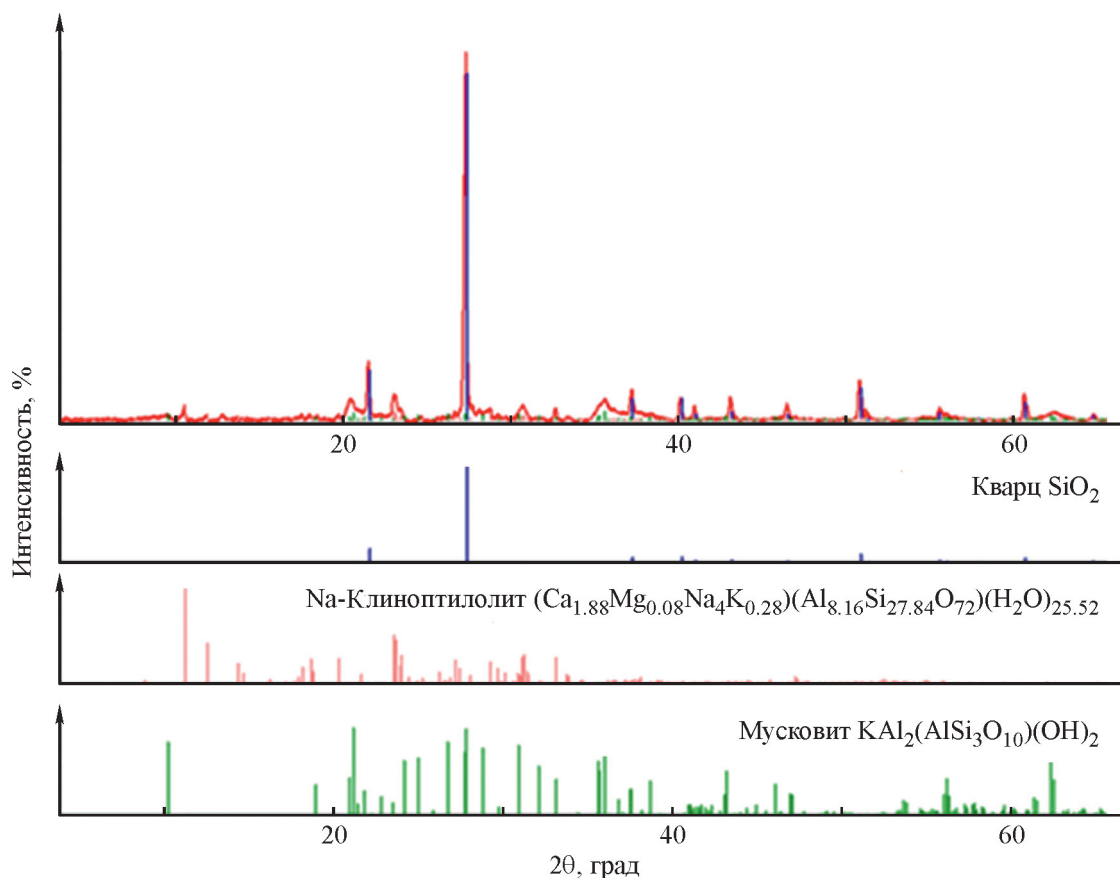


Рис. 1. Рентгеновская порошковая дифрактограмма образца исходного глинистого материала.

Таблица 1

Химический состав глинистого материала

Основные составляющие	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Всего
Содержание, мас%	54.60	16.08	5.08	0.91	17.80	2.32	0.40	2.81	100.00

Эксперименты по термокаталитическому превращению проводили в установке с использованием реактора проточного типа с неподвижным слоем катализатора и реагента. Навеску реакционной смеси в виде измельченных пленок помещали в реактор. Температуру увеличивали постепенно, изотермически выдерживали при 300 либо 350°C. Жидкие продукты собирали в приемник, установленный на выходе из реактора. Конверсию полимеров проводили в инертной атмосфере аргона. Выход жидких продуктов (мас%) рассчитывали с учетом суммарной массы полимера и растворителя.

Для получения изображения поверхности исходного глинистого материала и катализаторов на его основе был использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), который проводили на микроскопе Quanta-200 3D (FEI) при увеличениях

до 30 000 раз. Ускоряющее напряжение на аноде составило 20 кВ, ток пучка — ~200 мА. Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионного анализа с помощью приставки к указанному микроскопу.

Кислотно-основные свойства поверхности исследуемых образцов глинистого материала изучали индикаторным методом Гаммета* по адсорбции одноосновных красителей различного типа из водных растворов со значениями pK_a^x в интервале от +0.80 до +12.80 (табл. 2).

Количественное определение центров адсорбции ($q_p K_a^x$, ммоль·м⁻²) данной кислотной силы проводили спектрофотометрическим методом на спектрофотоме-

* Tanabe K. Solid acids and base. Their catalytic properties. New York; London: Acad. Press, 1970. P. 5–25.

Таблица 2
Ассортимент и некоторые характеристики кислотно-основных индикаторов*

Название индикатора	Показатель кислотности pK_a^x	Длина волны λ_{\max} , нм	Концентрация раствора индикатора $c_{\text{инд}}$, ммоль·л ⁻¹
Кристаллический фиолетовый (ч.д.а., ООО «Баум-Люкс»)	+0.80	580	0.599
<i>n</i> -Нитроанилин (ч.д.а., ГК «Интерхим»)	+1.02	380	0.109
Бриллиантовый зеленый (ч.д.а., ГК «Интерхим»)	+1.30	610	0.320
Фуксин (основание) (ч., ООО «АО Реахим»)	+2.10	540	0.299
<i>m</i> -Нитроанилин (ч.д.а., АО «Вектон»)	+2.50	340	0.304
Метилловый оранжевый (ч.д.а., ООО «АО Реахим»)	+3.46	460	0.281
Бромфеноловый синий (ч.д.а., НПП «Синтрейд Казань»)	+4.10	690	0.045
Метилловый красный (ч.д.а., АО «Вектон»)	+5.00	430	0.156
Бромкрезоловый пурпурный (ч.д.а., ГК «Интерхим»)	+6.40	590	0.111
Бромтимоловый синий (ч.д.а., ЗАО «Вектон»)	+7.30	430	0.195
Феноловый красный (ч.д.а., ООО «АО Реахим»)	+8.00	430	0.085
Тимоловый синий (ч.д.а., ООО «АО Реахим»)	+8.80	430	0.291
Индигокармин (ч.д.а., ООО «АО Реахим»)	+12.80	610	0.077

тре SPECORD 210 Plus (Analytik Jena). Растворы фотометрировали в кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно растворителя при длине волны, соответствующей максимальному поглощению каждого индикатора (λ_{\max}). Содержание активных центров ($q_p K_a^x$) определенной кислотной силы pK_a^x рассчитывали по формуле

$$q_p K_a^x = \frac{c_{\text{инд}} V_{\text{инд}}}{D_0} \left(\left| \frac{D_0 - D_1}{m_1} \right| \pm \left| \frac{D_0 - D_2}{m_2} \right| \right), \quad (1)$$

где $c_{\text{инд}}$ — концентрация раствора индикатора (ммоль·л⁻¹); $V_{\text{инд}}$ — объем раствора индикатора, взятого для анализа (л); D_1 — оптическая плотность раствора индикатора после сорбции; D_2 — оптическая плотность «холостого» раствора; D_0 — оптическая плотность раствора индикатора до сорбции; m_1, m_2 — массы навесок образца глины при измерении D_1 и D_2 .

Знак «−» соответствует однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , т. е. D_1 и $D_2 < D_0$ или D_1 и $D_2 > D_0$. Знак «+» соответствует разнонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , т. е. $D_1 > D_0, D_2 < D_0$ или $D_1 < D_0, D_2 > D_0$.

Функцию кислотности поверхности исследуемого материала рассчитывали по уравнению

$$H_0 = \Sigma pK_a^x q_p K_a^x / \Sigma q_p K_a^x. \quad (2)$$

* Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. С. 190–213.

РФА порошков проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре SmartLab (Rigaku) с высокоскоростным детектором D/TEX ULTRA с применением $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения. Условия регистрации дифрактограмм: ток рентгеновской трубки 250 мА и ускоряющее напряжение 40 кВ. Регистрацию проводили при следующих условиях: интервал углов $2^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, размер шага 0.02° , скорость регистрации спектров 3 град·мин⁻¹. Идентификацию фазового состава образцов осуществляли с помощью программного комплекса PDXL (Rigaku corporation) при использовании баз данных по порошковой дифракции Объединенного комитета порошковых рентгенографических стандартов International Center for Diffraction Data ICDD (PDF 2008).

Измерения удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) изучаемых порошков осуществляли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на автоматизированной сорбционной установке TriStar II 3020 (Micromeritics). Температура предварительной дегазации образцов глинистого материала составляла 350°C.

Гранулометрический состав исходного и модифицированных образцов глинистого материала определяли методом лазерной дифракции с использованием лазерного гранулометра S-3500 (Microtrac). Перед измерением водную суспензию подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 с во встроенном блоке пробоподготовки с ультразвуковым диспергатором.

Обсуждение результатов

Результаты исследования гранулометрического состава порошков показали уменьшение размера частиц глинистого материала при увеличении времени помола (рис. 2).

По форме и высоте максимума данные системы показали бимодальный характер зернового распределения частиц. В образце Г-0 максимум первой моды выражен нечетко и находится в диапазоне 2–5 мкм. Вторая мода более интенсивна и фиксируется в интервале 20–30 мкм. По мере увеличения времени помола порошков максимум смещается в сторону наименьших значений размера частиц.

Медианный размер частиц D_{50} для исходного образца равен ~11 мкм. После 8 ч помола данная величина составила 5.3 мкм (табл. 3). По мере увеличения времени помола также фиксируется рост количества частиц размером <1 мкм. В образцах Г-0 и Г-8 содержание таких частиц составило 0.7 и 1.6% соответственно.

Анализ результатов СЭМ (рис. 3) Г-0 указывает на присутствие нескольких минеральных фаз, о чем свидетельствует различная форма частиц — чешуйчатая и зернистая. Диапазон размеров частиц достаточно широк и составляет от <1 до 300 мкм. В образце Г-8 фиксируются частицы менее 30 мкм. Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследования гранулометрического состава порошков методом лазерной дифракции. В образцах Г-4 и Г-8 наблюдается присутствие большего количества агломератов, образование которых является результатом слипания частиц, что соответствует второму максимуму на соответствующих диаграммах зернового распределения (рис. 2).

Тектурные различия между исходным и активированными образцами начинают проявляться уже после 1 ч помола. Общий объем пор и их средний диаметр возрастают по мере увеличения времени помола (табл. 4).

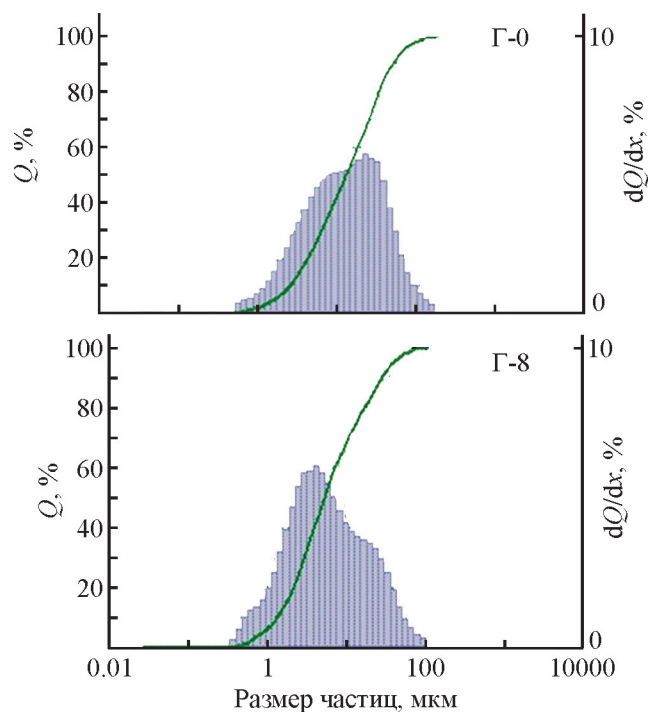


Рис. 2. Диаграммы зернового распределения частиц образцов исходного глинистого материала (Г-0) и катализатора, полученного на его основе в процессе помола в течение 8 ч (Г-8).

Полученные изотермы низкотемпературной адсорбции азота однотипны для образцов Г-0, Г-1, Г-2 и Г-4 и относятся к IV типу по классификации ИЮПАК, характерному для мезопористых тел [17]. После 8 ч помола образца изотерма адсорбции на нем становится ближе к типу III, отвечающему адсорбции на непористых телах адсорбата, слабо связанного с поверхностью сорбента.

Форму петель гистерезиса, наблюдаемых на изотермах образцов Г-0, Г-1, Г-2, можно отнести к типу H3, что типично для систем, состоящих из пластинчатых частиц с порами шелевидной формы. Петля гистерезиса на изотерме адсорбции Г-0 характеризуется

Таблица 3

Гранулометрический состав исследуемых образцов катализаторов

Время механической активации глинистого материала, ч	D_{90} *	D_{50} *	D_{20} *	Содержание субмикрометровой фракции <1 мкм, %
	мкм			
Исходный образец	42.3	11.3	3.9	0.7
1	36.5	8.6	3.1	0.9
2	35.6	8.0	2.9	0.9
4	31.0	5.9	2.3	1.4
8	28.2	5.3	2.1	1.6

* D_{90} , D_{50} , D_{20} — размер частиц, ниже которого содержится 90, 50, 20% материала соответственно.

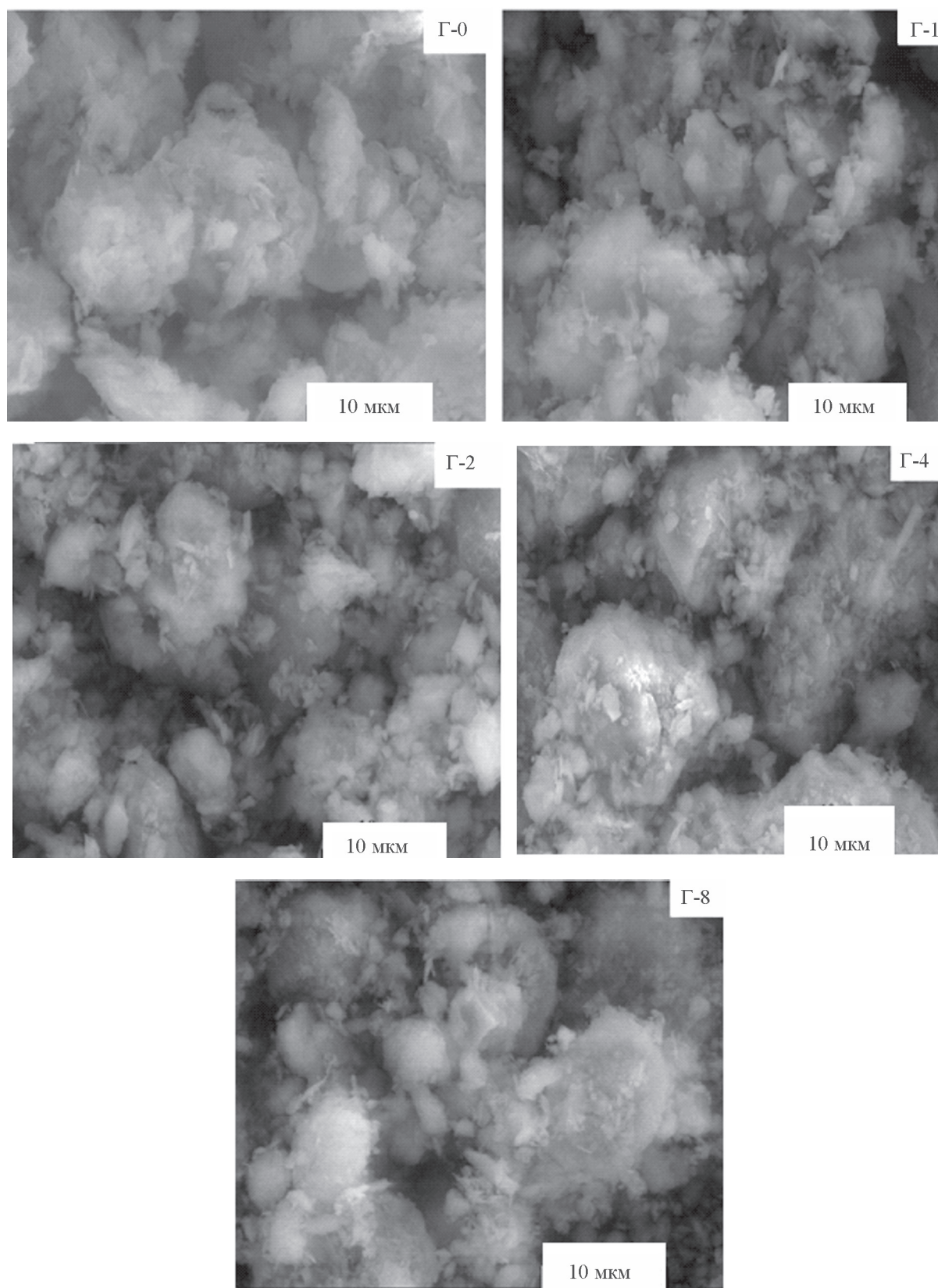


Рис. 3. Микрофотографии исходного глинистого материала (Г-0) и катализаторов на его основе в процессе помола в течение 1, 2, 4 и 8 ч (Г-1, Г-2, Г-4, Г-8), полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

Таблица 4
Текстурные характеристики исследуемых образцов катализаторов

Время механической активации глинистого материала, ч	Удельная поверхность по однотоочечному методу Брунауэра–Эммета–Теллера, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Общий объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Средний диаметр пор, Å ($\pm 5\%$)
Исходный образец	39 ± 2	0.055 ± 0.003	57 ± 3
1	40 ± 2	0.062 ± 0.003	63 ± 3
2	38 ± 2	0.064 ± 0.003	68 ± 3
4	39 ± 2	0.071 ± 0.004	75 ± 4
8	34 ± 2	0.072 ± 0.004	85 ± 4

наибольшей шириной. Для остальных кривых свойственны более узкие петли, и их ширина уменьшается по мере роста времени помола исследуемых образцов. Г-4 имеет гибридную гистерезисную петлю, которую можно отнести к типу H1, характерному для достаточно одинаковых по размеру и однородно упакованных частиц. Вероятно, распределение частиц по размерам стало намного однороднее после 4 ч помола. Образец Г-8, очевидно, сохранил лишь остаточное количество мезопор, выраженной петли гистерезиса на изотерме нет. Это может служить свидетельством преобладания процесса слипания под действием адгезионных сил вследствие повышения внутренней энергии высокодисперсных частиц над процессом диспергирования при механическом воздействии [18].

Результаты РФА показали изменение интенсивности многих рефлексов без их расширения с уменьшением крупности фракций, что свидетельствует о прогрессирующей аморфизации структуры составляющих компонентов глинистого материала при механическом воздействии. Особенно отчетливо данный эффект наблюдается для максимумов, соответствующих кварцу.

Механическое воздействие оказывает значительное влияние на содержание активных центров на поверхности образцов катализаторов. Согласно диаграмме распределения активных кислотно-основ-

ных центров, на поверхности исследуемых образцов характерно присутствие брэнстедовских основных ($\text{p}K_a^x$ от 7 до 12.8) и кислотных ($\text{p}K_a^x$ от 0 до 7) центров (рис. 4).

В ряду Г-0, Г-1, Г-2, Г-4 наблюдается снижение общего количества активных центров (табл. 5). После 8 ч помола глинистого материала фиксируется рост данного показателя, который составляет $62.37 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$. По мере увеличения времени помола порошка катализатора на диаграмме наблюдается уменьшение концентрации активных центров со значениями $\text{p}K_a^x$ 0.8–3.5, а значение H_0 изменяется от 2.0 до 5.9. Образцы Г-4 и Г-8 характеризуются как материалы средней кислотности.

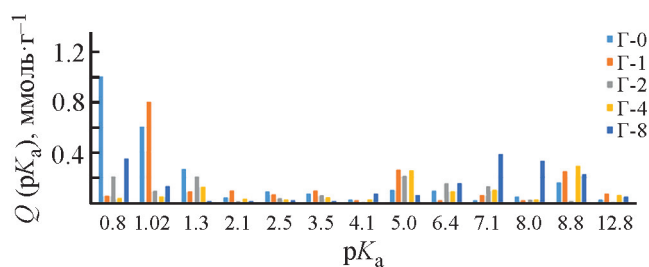


Рис. 4. Распределение центров адсорбции на поверхности для исходного глинистого материала (Г-0) и полученных катализаторов на его основе в процессе помола в течение 1, 2, 4 и 8 ч (Г-1, Г-2, Г-4, Г-8).

Таблица 5

Кислотно-основные свойства глинистого материала в условиях механической активации и выход продуктов деструкции полипропилена в присутствии полученных катализаторов

Время механической активации глинистого материала, ч	Суммарное содержание активных центров $\Sigma q_{\text{p}K_a^x}$, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	Функция кислотности Гаммета H_0	Выход жидких продуктов, мас%
Исходный образец	100.8	2.0	34.0 ± 0.7
1	74.69	3.7	28.0 ± 0.6
2	45.06	3.7	45.0 ± 0.9
4	42.92	5.8	34.0 ± 0.6
8	62.37	5.9	53.0 ± 1.0

В ранее проведенных экспериментах по термическому превращению полиэтилена и полипропилена в отсутствие катализатора при заданных условиях проведения опыта образование жидких продуктов не наблюдалось [4, 19]. В связи с этим в настоящей работе термическая деструкция полимеров не проводилась, осуществляли только эксперименты по термокаталитическому превращению в присутствии исходного и модифицированных образцов глинистого материала. Следует отметить, что в методику подготовки реакционных смесей было внесено изменение: *m*-ксилол, использовавшийся ранее в качестве растворителя, заменили на моторное масло.

Результаты проведенных работ по деструкции полиолефинов показали, что все исследуемые катализаторы не способны превращать смесь полиэтилен–моторное масло в жидкие углеводороды. Однако следует отметить, что в процессе конверсии на стенках каталитического реактора фиксировали образование твердых маслянистых продуктов желтого цвета. Дальнейшие исследования были направлены на изучение конверсии смеси полипропилен–моторное масло.

Анализ полученных данных показал, что в присутствии всех исследуемых образцов катализаторов протекает конверсия смеси полипропилена и моторного масла в жидкие углеводороды (табл. 5). Такое различие результатов по деструкции полиэтилена и полипропилена, вероятно, обусловлено особенностями их структуры. Поскольку в макроцепи полипропилена каждый второй атом углерода третичный, прочность углерод–углеродных связей в молекуле полипропилена ниже, чем в случае полиэтилена. Кроме того, метильные группы боковой цепи увеличивают эффективное поперечное сечение молекул полипропилена по сравнению с полиэтиленовыми цепями, что способствует лучшему взаимодействию с активными центрами, расположенными внутри пор [20].

Для исследуемого ряда катализаторов наблюдается тенденция роста выхода жидких углеводородов с увеличением времени помола. Максимальное количество целевых продуктов получено при деструкции полипропилена и моторного масла с образцом Г-8, выход составил 53 мас%. Следует отметить, что при конверсии данной смеси в присутствии Г-1 и Г-4 наблюдается снижение выхода жидкой фракции по сравнению с образцом исходного материала. Можно предположить, что при деструкции полипропилена и моторного масла с участием Г-1 и Г-4 возможно образование большего количества газообразных или более тяжелых углеводородов, однако в рамках данной работы такие продукты не изучали.

По мере увеличения времени помола глинистого материала, как было продемонстрировано выше, наблюдается уменьшение концентрации сильноокислотных центров, которые, согласно литературным данным, способствуют образованию газообразных углеводородов, и незначительные изменения концентрации центров средней силы. По-видимому, именно изменение спектра кислотности оказывает воздействие на выход целевых продуктов. Для сравнения можно привести ранее полученные данные по деструкции полипропилена с использованием синтетических аморфных алюмосиликатов в качестве катализаторов. Эти катализаторы обладают одинаковым набором кислотных центров в диапазоне значений pK_a^x 3.5–5.0 и проявляют сопоставимую эффективность в конверсии полимера в жидкие углеводороды [4].

Выводы

Путем механической активации возможно получение эффективных катализаторов конверсии смеси полипропилена и моторного масла на основе глинистого материала с повышенной селективностью по жидким углеводородам, которые имеют низкую себестоимость и соответствуют принципам «зеленой химии». Тонкое измельчение порошков глины вызывает изменение каталитических свойств исследуемых материалов и, как следствие, способствует росту выхода целевых продуктов от 34 до 53 мас%. Способность алюмосиликатов превращать полипропилен в жидкие углеводороды зависит от количества и доступности кислотных центров определенной силы. Исследуемый процесс деструкции полиолефинов также можно рассматривать как альтернативный способ утилизации отработанного моторного масла.

Дальнейшее изучение деструкции полипропилена не следует считать бесперспективным, поскольку изменение условий реакции, в частности соотношения полимер:моторное масло:катализатор, может привести к получению желаемого результата — образованию жидких углеводородных продуктов.

Благодарности

Исследования выполнены с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования «Технологии и материалы НИУ «БелГУ».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

О. Е. Лебедева — постановка задач, анализ и обработка полученных результатов, анализ литературных данных; Л. В. Фурда — выбор объектов исследования, анализ литературных данных, проведение экспериментов по термokatалитической деструкции; участие в подготовке раздела «Обсуждение результатов»; О. Г. Исакулов — подготовка сырьевых материалов, получение катализаторов на основе глинистого материала, выполнение исследований кислотно-основных свойства поверхности образцов глинистого материала и катализаторов на их основе.

Информация об авторах

Лебедева Ольга Евгеньевна, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5021-028X>

Фурда Любовь Владимировна, к.х.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8692-7354>

Исакулов Охунжон Гуломжон угли

ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-5458-627X>

Список литературы

- [1] *Marcilla A., Gomez-Siurana A., Berenguer D.* Study of the influence of the characteristics of different acid solids in the catalytic pyrolysis of different polymers // *Appl. Catal. A: General*. 2006. V. 301. P. 222–231. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.12.018>
- [2] *Obali Z., Sezgi N. A., Doğu T.* Performance of acidic MCM-like aluminosilicate catalysts in pyrolysis of polypropylene // *Chem. Eng. J.* 2008. V. 196. N 1–2. P. 116–130. <https://doi.org/10.1080/00986440802301537>
- [3] *Фурда Л. В., Рыльцова И. Г., Лебедева О. Е.* Каталитическая деструкция полиэтилена в присутствии синтетических алюмосиликатов // *ЖПХ*. 2008. Т. 81. № 9. С. 1555–1558. <https://www.elibrary.ru/jwdbbn>
[*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. P. 1630–1633. <https://doi.org/10.1134/S1070427208090292>].
- [4] *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. № 2. С. 85–89. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206306.6202>
- [5] *Li K., Lei J., Yuan G., Weerachanchai P., Wang J.-Y., Zhao J., Yang Y.* Fe-, Ti-, Zr- and Al-pillared clays for efficient catalytic pyrolysis of mixed plastics // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 317. P. 800–809. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.113>
- [6] *Budsareechai S., Hunt A. J., Ngernyen Y.* Catalytic pyrolysis of plastic waste for the production of liquid fuels for engines // *RSC Adv*. 2019. V. 9. P. 5844–5857. <https://doi.org/10.1039/C8RA10058F>
- [7] *Peng Y., Wang Y., Ke L., Dai L., Wu Q., Cobb K., Zeng Y., Zou R., Liu Y., Ruan R.* A review on catalytic pyrolysis of plastic wastes to high-value products // *Energy Convers. Manag.* 2022. V. 254. ID 115243. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115243>
- [8] *Fadillah G., Fatimah I., Sahroni I., Musawwa M. M., Mahlia T. M. I., Muraza O.* Recent progress in low-cost catalysts for pyrolysis of plastic waste to fuels // *Catalysts*. 2021. V. 11. N 7. ID 837. <https://doi.org/10.3390/catal11070837>
- [9] *Батталова Ш. Б.* Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. Алма-Ата: Наука, 1986. С. 54–56.
- [10] *Komadel P.* Acid activated clays: Materials in continuous demand // *Appl. Clay Sci.* 2016. V. 131. P. 84–99. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.001>
- [11] *Elhadj Y. M. S., Perrin X. F.* Influencing parameters of mechanochemical intercalation of kaolinite with urea // *Appl. Clay Sci.* 2021. V. 213. ID 106250. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106250>
- [12] *Filipović-Petrović L. M., Kostić-Gvozdrenović L., Erić-Antonić S. C.* The effects of fine grinding on the physicochemical properties and thermal behavior of bentonite clay // *J. Serb. Chem. Soc.* 2002. V. 67. N 11. P. 753–760. <https://doi.org/10.2298/JSC0211753F>
- [13] *Hrachová J., Komadel P., Fajnor V. Š.* The effect of mechanical treatment on the structure of montmorillonite // *Mater. Lett.* 2007. V. 16. N 61. P. 3361–3365. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.11.063>
- [14] *Valera-Zaragoza M., Agüero-Valdez D., Lopez-Medina M., Dehesa-Blas S., Navarro-Mtz A. K., Avalos-Borja M., Juarez-Arellano E. A.* Controlled modification of sodium montmorillonite clay by a planetary ball-mill as a versatile tool to tune its properties // *Adv. Powder Technol.* 2021. V. 32. N 2. P. 591–599. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.01.004>
- [15] *Leite L., Stonkus V., Edolfa K., Ilieva L., Plyasova L., Zaikovskii V.* Copper-promoted cobalt catalysts for 2,3-dihydrofuran synthesis // *Appl. Catal. A: General*. 2006. V. 311. P. 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.06.006>
- [16] *Романенко Е. П., Тарабан Е. А., Ткачев А. В.* Каталитическое окисление α -пинена трет-бутилгидропероксидом в присутствии Fe-модифицированного монтмориллонита // *Изв. АН. Сер. хим.* 2006. № 6. С. 956–962 [*Romanenko E. P.,*

- Taraban E. A., Tkachev A. V.* Catalytic oxidation of α -pinene with tert-butyl hydroperoxide in the presence of Fe-pillared montmorillonite // *Russ. Chem. Bull.* 2006. V. 55. N 6. P. 993–998.
<https://doi.org/10.1007/s11172-006-0368-y>.
- [17] *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. С. 296–300.
- [18] *Ходаков Г. С.* Физика измельчения. М.: Наука, 1972. С. 75–98.
- [19] *Фурда Л. В., Кривенко Л. А., Лебедева О. Е.* Термокаталитическое разложение полиэтилена в присутствии модифицированных глин // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2005. Т. 48. № 11. С. 60–63.
- [20] *Aguado J., Sotelo J. L., Serrano D. P., Calles J. A., Escola J. M.* Catalytic conversion of polyolefins into liquid fuels over MCM-41: Comparison with ZSM-5 and amorphous $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *En. Fuels.* 1997. V. 11. N 6. P. 1225–1231.
<https://doi.org/10.1021/EF970055V>
-