

УДК 544.476.2

Л.В. Фурда, канд. хим. наук, **О.Е. Лебедева**, д-р хим. наук, проф.
(Белгородский государственный национальный исследовательский университет)

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТСОДЕРЖАЩИХ ГЛИН НА ТЕРМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИЭТИЛЕНА

Для исходного и модифицированных образцов глины выполнена оценка кислотно-основных свойств. Обработка глины кислотами приводит к исчезновению основных центров и образованию новых кислотных центров. Установлено, что деструкция полиэтилена в жидкие продукты протекает при наличии на поверхности катализатора слабых кислотных центров со значением pK_a порядка 6,4. Активность модифицированного образца глины изучена с помощью дифференциально-термического анализа смеси катализатора с полиэтиленом в атмосфере аргона. Показано, что присутствие катализатора снижает температуру деструкции полиэтилена. Изучен состав жидких продуктов разложения полиэтилена, образующихся в присутствии катализаторов на основе модифицированной глины. Показано, что в состав продуктов входят линейные и разветвленные изомеры алканов и алкенов C_6-C_{13} с преобладанием алкенов. Доминируют углеводороды $C_{10}-C_{12}$. Содержание легкокипящей фракции ($t_{кип.} < 200^\circ C$) составляет почти 50% от общей массы продуктов.

Ключевые слова: природные алюмосиликаты; кислотное модифицирование; термокаталитическая деструкция; полиэтилен.

Введение

В настоящее время растет объем промышленных и бытовых полимерных отходов, которые чрезвычайно медленно подвергаются биоразложению. Многотоннажные отходы полиэтиленовых упаковочных материалов большей частью сжигаются либо подвергаются захоронению, что ведет к серьезным экологическим проблемам. Один из способов решения данной проблемы – это использование полимерных отходов в качестве вторичного сырья для химической промышленности.

Известно, что термодеструкция полиэтилена протекает с образованием низших олефинов [1]. Использование катализаторов в процессе термической деструкции полимеров позволяет целенаправленно регулировать состав продуктов разложения в направлении увеличения выхода наиболее ценных химических соединений, например, не только олефинов, но и алканов, нафтенных, ароматических углеводородов. В качестве катализаторов используют алюмосиликаты различного состава. Большинство авторов отмечают, что направление протекания процесса каталитической деструкции и его эффективность в значительной степени зависит от наличия кислотных центров различной силы [2-4]. Для природных алюмосиликатов, в частности монтмориллонитсодержащих глин, варьирование условий кислотной обработки позволяет регулировать кислотность данных катализаторов [5]. Ранее нами было показано, что монтмориллонитсодержащие глины, модифицированные кислотами различной природы, проявляют каталитическую активность в деструкции полиэтилена [6].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния кислотности природных алюмосиликатов на основе монтмориллонитсодержащей глины на эффективность процесса разложения полиэтилена с образованием жидкого нефтеподобного набора углеводородов.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи: оценка кислотности ряда катализаторов на основе монтмориллонитсодержащих глин; определение состава продуктов деструкции; выбор оптимального катализатора разложения полиэтилена в жидкие углеводороды.

Экспериментальная часть

В качестве образца вторичного полиэтилена исследовали полиэтиленовую пленку марки 15803-020, ГОСТ10354-82.

Для приготовления катализаторов использовали образец монтмориллонитсодержащей глины, который был отобран в месторождении «Поляна» Шебекинского района Белгородской области. Химический состав глины приведен в таблице 1. Минералогический состав образца представлен монтмориллонитом, каолинитом, иллитом, кварцем.

Таблица 1. Химический состав глины

Основные составляющие	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
Содержание, % масс.	70,2	14,0	4,2	1,0	1,51	2,15	0,29	0,65	5,81

Эксперименты по термическому и каталитическому разложению полиэтилена выполняли в специально сконструированной установке проточного типа в токе аргона при температуре 400°C. Методика приготовления катализаторов и проведения каталитического эксперимента подробно описана в [6]. Выход жидких продуктов определяли гравиметрически.

Анализ жидких продуктов деструкции выполнялся 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-Sil 8 CB, с программированием температуры от 50°C до 180°C, 3 градуса в минуту до 250°C, 10 градусов в минуту, температура испарителя 300°C.

Кислотность поверхности образцов алюмосиликатов оценивали с помощью индикаторного метода Гамета по изменению окраски индикаторов. 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 pK_a от 0,80 до 8,80. Поскольку из литературных данных известно, что поверхность алюмосиликатов обладает выраженными кислотными свойствами, исследования в области $pK_a > 8,8$ не проводились. Определение кислотности проводили следующим образом. Навеску образца 0,01 г в порошкообразном виде помещали в пробирку, затем заливали 1,5 мл раствора индикатора, перемешивали и оставляли на 1 час. По истечении времени фиксировали изменение окраски индикатора в растворе и на поверхности алюмосиликата.

Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ (ТГА/ДТА) проводили на термоанализаторе SDT Q600. Нагревание образца осуществлялось в атмосфере аргона со скоростью 5°C/мин.

Результаты и их обсуждение

Ранее проведенные эксперименты показали, что варьирование природы и концентрации кислоты оказывает влияние на выход целевых жидких продуктов. В двух случаях – после обработки катализатора фосфорной или соляной кислотой – наблюдаются только твердые продукты деструкции полиэтилена с высокими температурами плавления. Обработка серной или азотной кислотой приводит к получению катализаторов, которые осуществляют деструкцию полиэтилена до смеси жидких и твердых углеводородов [6].

Для исходного и модифицированных образцов глины выполнена оценка кислотно-основных свойств. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты определения кислотности катализаторов на основе монтмориллонитсодержащей глины

Название индикатора	pK _a ^x	Изменение окраски индикатора на поверхности образцов глины исходной и модифицированной							
		Исходный	HNO ₃ 2н	HCl 2н	H ₃ PO ₄ 2н	H ₂ SO ₄ 0,5н	H ₂ SO ₄ 2н	H ₂ SO ₄ 3н	H ₂ SO ₄ 4н
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	-	-	-	-	-	-	-	-

Анализ полученных данных свидетельствует, что исходный образец глины обладает некоторым набором кислотных центров, а также основными центрами с pK_a=8,0. Однако, несмотря на наличие кислотных центров, этот образец не способен к деструкции полиэтилена. Обработка глины большинством кислот приводит к исчезновению основных центров и образованию новых кислотных центров, отсутствовавших у исходного образца, со значением pK_a = 6,4. Образцы, содержащие такие центры, становятся катализаторами деструкции полиэтилена в жидкие продукты. Это согласуется с результатами, полученными при определении кислотности образцов аморфных алюмосиликатных катализаторов с различным содержанием алюминия, где именно такие центры выявлялись у активных в деструкции полиэтилена образцов [7]. Напротив, если и при обработке глины кислотой центры с pK_a = 6,4 не сформировались, деструкция полиэтилена на таких катализаторах может

идти только до твердых продуктов — так происходит после обработки глины фосфорной кислотой.

Из довольно четкой корреляции кислотности и активности катализаторов в конверсии полиэтилена имеется одно исключение. Как видно из данных таблицы 2, обработка глины азотной кислотой не способствует формированию кислотных центров с $pK_a = 6,4$. В то же время этот образец представляет собой катализатор деструкции со средней активностью. Можно предположить, что в этом случае особую роль сыграли очень сильные кислотные центры с $pK_a = 1,6$, образование которых наблюдалось только у данного катализатора.

Активность катализаторов на основе монтмориллонитсодержащей глины изучали с помощью дифференциально-термического анализа смеси катализатора с полиэтиленом в атмосфере аргона. Был выбран наиболее активный образец глины, обработанный 4н H_2SO_4 . На рисунке 1 представлены результаты применения данного метода. В интервале температур 400-500°C наблюдается ярко выраженный эндотермический минимум, который отвечает процессу термической деструкции полиэтилена. По положению эндотермического минимума отчетливо видно, что данный катализатор снижает температуру деструкции полиэтилена.

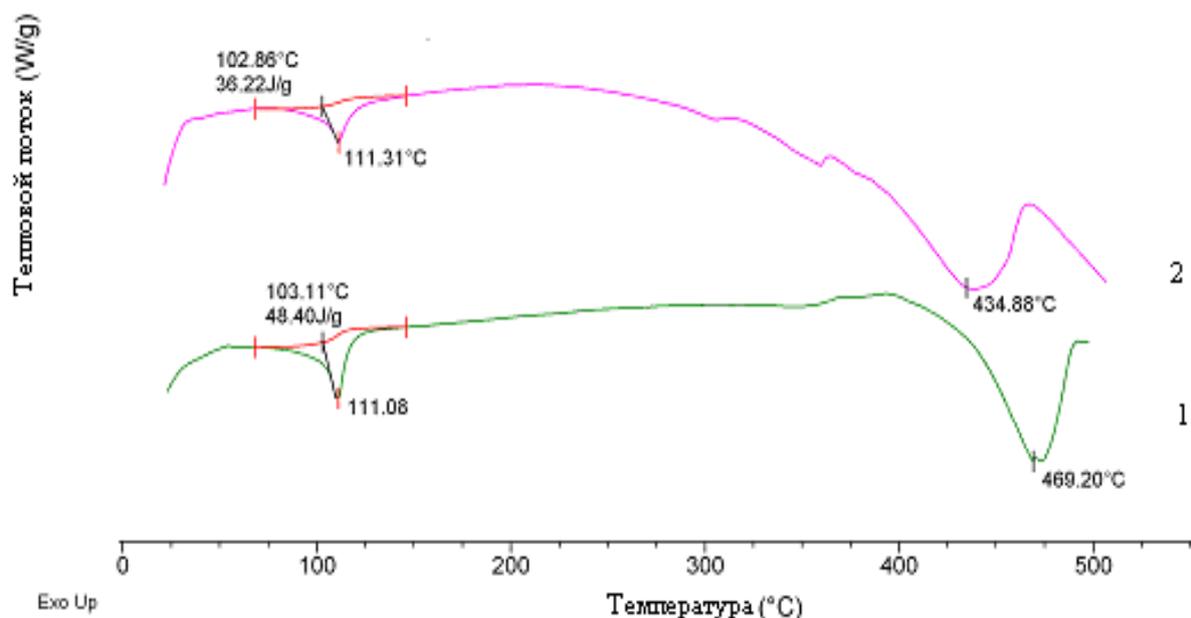


Рис 1. Результаты ДТА для образцов: 1 – полиэтилен, 2 – смесь полиэтилен - модифицированная глина (4н H_2SO_4)

Полученные в процессе деструкции полиэтилена жидкие углеводороды анализировали методом хромато-масс-спектрометрии. Данные анализа продуктов, полученных в присутствии наиболее активного катализатора, приведены в таблице 3. Как видно из полученных данных, в состав продуктов деструкции полиэтилена входят углеводороды состава C_6-C_{13} различного строения с преобладанием $C_{10}-C_{12}$, причем, содержание легкокипящих углеводородов ($t_{кип.} < 200^\circ C$) составляет почти 50% от общей массы.

Таблица 3. Состав жидких продуктов, полученных при деструкции полиэтилена в присутствии монтмориллонитсодержащей глины, обработанной 4н H₂SO₄

Название вещества	Хим. формула	Мол. вес	Содержание в катализате, % масс.
Гексены	C ₆ H ₁₂	84	1,7
Гептены	C ₇ H ₁₄	98	5,2
Октены	C ₈ H ₁₆	112	4,6
Алкилциклогексаны	C ₈ H ₁₆	112	1,2
Диметилциклогексаны	C ₈ H ₁₆	112	1,2
Нонены	C ₉ H ₁₈	126	12,1
Изононаны	C ₉ H ₂₀	128	1,7
Децены	C ₁₀ H ₂₀	140	19,1
Ундецены	C ₁₁ H ₂₂	154	11,6
Изо-ундеканы	C ₁₁ H ₂₄	156	7,5
Додецены	C ₁₂ H ₂₄	168	19,1
Тридецены	C ₁₃ H ₂₆	182	11,6

Основные классы продуктов, полученные при деструкции полиэтилена на изученном катализаторе, представлены в таблице 4. Обращает на себя внимание доминирование среди продуктов олефинов. Значительным преимуществом глины как катализатора следует считать отсутствие ароматических углеводородов среди продуктов деструкции. В настоящее время в результате повышения требований к бензинам наличие ароматических составляющих стало рассматриваться как недостаток ввиду их токсичности; предпочтительным считается повышение октанового числа бензинов за счет изопарафинов и олефинов.

Таблица 4. Основные классы продуктов, полученные при деструкции полиэтилена в присутствии монтмориллонитсодержащей глины, обработанной 4н H₂SO₄

Продукты	Парафины нормальные и разветвленные	Циклические парафины	Олефины
Содержание в катализате, масс. %	1,7	2,4	85,0

Таким образом, кислотная обработка глин приводит к формированию кислотных центров различной силы, что дает возможность получения недорогих и доступных катализаторов. Использование данных катализаторов в процессе деструкции полиэтилена способствует получению жидких углеводородов с высоким содержанием легкокипящей фракции, что позволяет рассматривать их в качестве перспективного сырья для производства бензинов, а также растворителей.

Выводы

Установлено, что деструкция полиэтилена в жидкие продукты протекает при наличии на поверхности катализатора слабых кислотных центров со значением рK_a порядка 6,4.

Изучен состав жидких продуктов деструкции полиэтилена, образующихся в присутствии катализаторов на основе монтмориллонитсодержащей глины.

Показано, что в состав продуктов входят линейные и разветвленные изомеры алканов и алкенов C_6-C_{13} с выраженным преобладанием алкенов.

Список использованной литературы

1. Брык М.Г. Деструкция наполненных полимеров / М.Г. Брык. — М.: Химия, 1989. — 191 с.
2. You Y.S. Liquid-phase catalytic degradation of polyethylene wax over silica-modified zeolite catalysts / Y.S. You, J.H. Kim, G. Seo // Pol. Deg. and Stability. — 2001. — V. 72, № 2. — P. 329–336.
3. Neves I.C. Catalytic degradation of polyethylene: an evaluation of the effect of dealuminated Y zeolites using thermal analysis / I.C. Neves, G. Botelho, A.V. Machado, P. Rebelo // Mater. Chem. Phys. — 2007. — V. 104, № 15. — P. 5–9.
4. Seo Y.H. Investigation of catalytic degradation of high-density polyethylene by hydrocarbon group type analysis / Y.H. Seo, K.H. Lee, D.H. Shin // J. Anal. Appl. Pyrolysis. — 2003. — V. 70, № 2. — P. 383–398.
5. Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов / Ш.Б. Баталова. — Алма-Ата: Наука, 1986. — 168 с.
6. Фурда, Л.В. Термокаталитическое разложение полиэтилена в присутствии модифицированных глин / Л.В. Фурда, Л.А. Кривенко, О.Е. Лебедева // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 2005. — Т. 48, вып. 11. — С. 60–63.
7. Фурда, Л.В. Каталитическая деструкция полиэтилена в присутствии синтетических алюмосиликатов / Л.В. Фурда, И.Г. Рыльцова, О.Е. Лебедева // Журн. прикл. химии. — 2008. — Т. 81, вып. 9. — С. 1555–1558.

Надійшла до редколегії 06.02.2014

Л.В. Фурда, О.Е. Лебедева ВПЛИВ КИСЛОТНОСТІ МОДИФІКОВАНИХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВИХ ГЛИН НА ТЕРМІЧНУ ДЕСТРУКЦІЮ ПОЛІЕТИЛЕНУ

Для вихідного та модифікованих зразків глини виконана оцінка кислотно-основних властивостей. Обробка глини кислотами призводить до зникнення основних центрів і створення нових кислотних центрів. Встановлено, що деструкція поліетилену в рідкі продукти протікає при наявності на поверхні катализатора слабких кислотних центрів із значенням pK_a близьким до 6,4. Активність модифікованого зразка глини вивчена за допомогою диференційно-термічного аналізу суміші катализатора з поліетиленом в атмосфері аргону. Показано, що присутність катализатора знижує температуру деструкції поліетилену. Вивчено склад рідких продуктів розкладання поліетилену, що утворюються в присутності катализаторів на основі модифікованої глини. Показано, що до складу продуктів входять лінійні та розгалужені ізомери алканів й алкенів C_6-C_{13} з переважанням алкенів. Домінують вуглеводні $C_{10}-C_{12}$. Вміст легкозакипаючої фракції (т. кип. $<200^\circ\text{C}$) становить майже 50% від загальної маси продуктів.

Ключові слова: природні алюмосилікати, кислотне модифікування, термокаталітична деструкція, поліетилен.

L.V. Furda, O.E. Lebedeva THE INFLUENCE OF ACID-MODIFIED MONTMORILLONITE CONTAINING CLAYS ON THERMAL DESTRUCTION OF POLYETHYLENE

Montmorillonite-containing clay subjected to acid treatment was shown to be an effective catalyst of polyethylene decomposition into liquid hydrocarbons. Fractional characteristics of decomposition products depend on the nature and concentration of acid used for the treatment of clay. The influence of acidity of natural silica-alumina based on montmorillonite-containing clay on the efficiency of the polyethylene decomposition to form a liquid oil-like set of hydrocarbons was studied.

For the original and modified samples of clay assessment of acidic-basic properties was carried out. Processing of clay with acids leads to the extinction of the basic centers and a formation of new acidic centers. It was established that the destruction of polyethylene into liquid products occurred at the presence of weak acid sites with a value of pK_a 6,4 on a surface of the catalyst. Activity of the modified clay sample was investigated by differential thermal analysis of catalyst mixture with polyethylene in argon atmosphere. It was shown that the presence of a catalyst reduced the temperature of degradation of polyethylene. The composition of liquid products of decomposition of polyethylene produced in the presence of catalysts on the basis of modified clay was studied. It was shown that the composition of the products included linear and branched isomers of alkanes and alkenes C_6-C_{13} with a predominance of alkenes. Hydrocarbons $C_{10}-C_{12}$ dominated. Content of low-boiling fraction ($t_{boil.} < 200^\circ\text{C}$) was almost 50% from total mass of the products. A significant advantage

of clay as a catalyst is the absence of aromatic hydrocarbons among the products caused by destruction.

Thus, the acid treatment of clay results in the formation of acidic centres of varying strength as a way of providing cheap and affordable catalysts. Usage of the given catalysts in the process of polyethylene degradation permits to obtain liquid hydrocarbons with a high content of low-boiling fraction and allows to treat them as a promising raw material for the production of gasoline, as well as solvents.

Keywords: natural silica-alumina; acid modification; thermo-catalytic destruction; polyethylene.

Фурда Любовь Владимировна – канд.хим.наук, старший преподаватель кафедры общей химии; Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Российская Федерация, г. Белгород; e-mail: Furda@bsu.edu.ru

Лебедева Ольга Евгеньевна – доктор химических наук, профессор кафедры общей химии; декан биолого-химического факультета, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Российская Федерация, г. Белгород; e-mail: OLEbedeva@bsu.edu.ru

УДК 541.121+543.3

Г. О. Сердюк, канд. хім. наук, **М. Г. Касянчук**, канд. хім. наук, (Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України), **Т. М. Тютерева**, **Б. А. Бублик**, **О. І. Сердюк**, д-р хім. наук, професор (Донбаська Національна Академія будівництва і архітектури)

МОНІТОРИНГ ЯКОСТІ ПИТНОЇ ВОДИ ДОНЕЦЬКОГО РЕГІОНУ

Якість питної води — потужний фактор навколишнього середовища, багато в чому визначальний для здоров'я людини. Безпека і доступність води є основними проблемами в усьому світі. Не є винятком і Україна. Ризик для здоров'я виникає внаслідок споживання води, забрудненої токсичними хімічними речовинами, інфекційними агентами тощо. Метою цієї роботи є дослідження якості води у річках, колодязях, природних джерелах, та якість води, що постачається громадянам міськими водоводами Донецького регіону. Показано, що вода з природних джерел є, здебільшого, гіршою за воду із системи центрального водопостачання. Побутові фільтри є прийнятним способом для очищення води, призначеної для споживання людиною, проте їх треба регулярно змінювати, що спричиняє здороження води для споживачів.

Ключові слова: якість питної води, жорсткість, природне джерело, Донецький регіон

Вода є одною з найпоширеніших та найбільш необхідних хімічних сполук на нашій планеті; забезпеченість якісною водою є ключовим фактором здоров'я та благополуччя людини [1].

За даними Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ) щорічно в світі відбувається приблизно 4,5 млрд випадків захворювань від неякісної води, при цьому приблизно 1,8 млн з них закінчується смертельними випадками [2], проте невідомо, яка частка цих захворювань асоціюється з хімічними, а яка — з біологічними забрудненнями.

Україна належить до малозабезпечених водою регіонів Європи [3]. Донбас, у свою чергу, належить до маловодних регіонів країни. Об'єм води, який припадає на одного мешканця Донецької області вп'ятеро менший, ніж в середньому по Україні [4]. Це призводить до розвитку різноманітних захворювань, наприклад сечокам'яної хвороби, що є найпоширенішою саме в