

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**  
( Н И У « Б е л Г У » )

ИНСТИТУТ ФАРМАЦИИ, ХИМИИ И БИОЛОГИИ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ  
ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ АМОРФНЫХ  
АЛЮМОСИЛИКАТОВ**

Магистерская диссертация  
обучающегося по направлению подготовки 04.04.01 Аналитическая химия  
очной формы обучения, группы 11001740  
Титова Евгения Николаевича

Научный руководитель  
к.г.н., Фурда Л.В.

Консультант  
д.х.н., профессор  
Лебедева О.Е.

Рецензент  
к.т.н., доцент кафедры  
промэкологии  
БГТУ им. Шухова В.Г.  
Старостина И.В.

**СОДЕРЖАНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	4
1.1 Особенности термического и термокаталитического превращения полипропилена.....	4
1.2 Катализаторы деструкции полипропилена.....	7
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	27
2.1 Объекты исследования.....	27
2.2 Методика приготовления катализаторов .....	27
2.3 Методика приготовления реакционной смеси .....	28
2.4 Методика проведения эксперимента термического и каталитического разложения полипропилена.....	28
2.5 Методика проведения хроматографического анализа.....	31
2.6 Методика дериватографического анализа.....	31
2.7 Методика оценки морфологии поверхности образцов исходных и отработанных катализаторов.....	31
2.8 Методика определения кислотно-основных свойств алюмосиликатов.....	32
2.9 Методика определения октанового числа жидких продуктов деструкции полипропилена.....	33
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ.....	35
ВЫВОДЫ.....	45
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	46
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	51
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	54
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....	58
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....	63

## ВВЕДЕНИЕ

Увеличение потребления пластмассовых изделий за последнее столетие значительно увеличило количество полимерных отходов. Перспективным методом утилизации вторичных полимеров является глубокая химическая переработка с целью получения набора продуктов, которые могут рассматриваться как сырье для последующего нефтехимического синтеза. Наибольший интерес представляет термokatалитическая деструкция, так как многочисленные и разнообразные превращения полимеров достигаются в присутствии катализаторов. Каталитическая деструкция позволяет получать более узкий и специфичный набор продуктов и даже дает возможность рассматривать вторичные полиолефины как альтернативный источник моторных топлив.

Несмотря на большое количество публикаций в этой области, вопрос поиска высокоэффективных катализаторов деструкции полиолефинов, а также изучение каталитического превращения полимеров с учетом особенностей строения макромолекул обуславливает актуальность и необходимость систематических исследований.

Целью настоящей работы является изучение термokatалитической деструкции полипропилена в присутствии аморфных алюмосиликатов различного состава.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

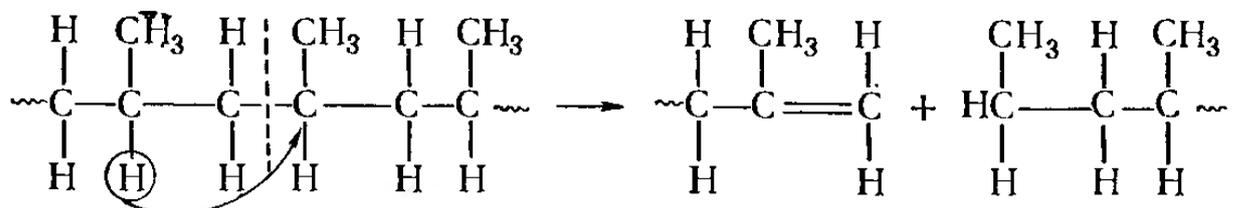
- оценка каталитической активности синтетических аморфных алюмосиликатов различного состава в процессе деструкции полипропилена в жидкие углеводороды;
- выявление факторов, влияющих на степень превращения полипропилена и выход жидких продуктов;
- анализ жидких и твердых продуктов термokatалитической деструкции.

## 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Особенности термического и термокаталитического превращения полипропилена

Термическое разложение полипропилена на данный момент изучено достаточно хорошо [1, 39, 40]. В монографиях [2,3] дано подробное описание механизма протекания данного процесса. Установлено, что в случае пиролиза при температурах до 500-600<sup>0</sup>С образуется смесь мономеров и фрагментов цепи различных размеров. В составе летучих продуктов при высоких температурах пиролиза (до 1200<sup>0</sup>С) присутствует существенное количество мономера и заметное количество газов: Н<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub>, С<sub>3</sub>Н<sub>4</sub>. Причем, чем выше температура, тем сильнее происходит расщепление продуктов деструкции на более мелкие фрагменты [2].

Поскольку в макроцепи полипропилена атом водорода при третичном углеродном атоме более активен и отрывается легче, чем атом водорода при вторичном углеродном атоме, то, согласно принятому механизму, термический разрыв углерод-углеродной связи полимерной цепи сопровождается переносом атома водорода к месту разрыва. Группа СН<sub>3</sub> мала по размерам и не создает препятствий переносу атома водорода. Термическое разложение полипропилена можно представить следующим образом [2]:



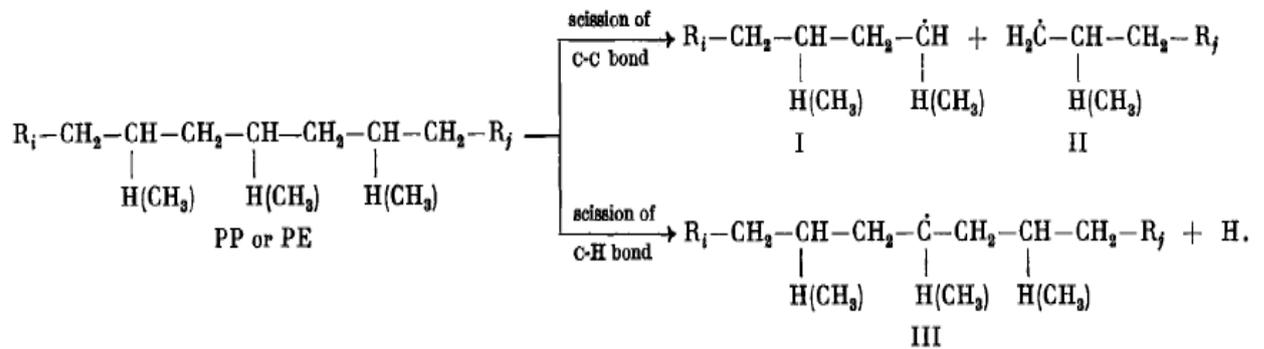
Анализ литературы по вопросу термического разложения полиолефинов, а именно полипропилена, показал, что высокие температуры (обычно свыше 500<sup>0</sup>С) протекания пиролиза и широкое молекулярно-

массовое распределение продуктов деструкции являются основными недостатками данного процесса. Использование различного рода катализаторов в процессе термического превращения дает возможность контролировать как выход продуктов с заданным молекулярно-массовым распределением [4-5], так и снижать температуру деструкции, что потенциально приводит к экономической результативности и целесообразности проведения данного процесса [6-7].

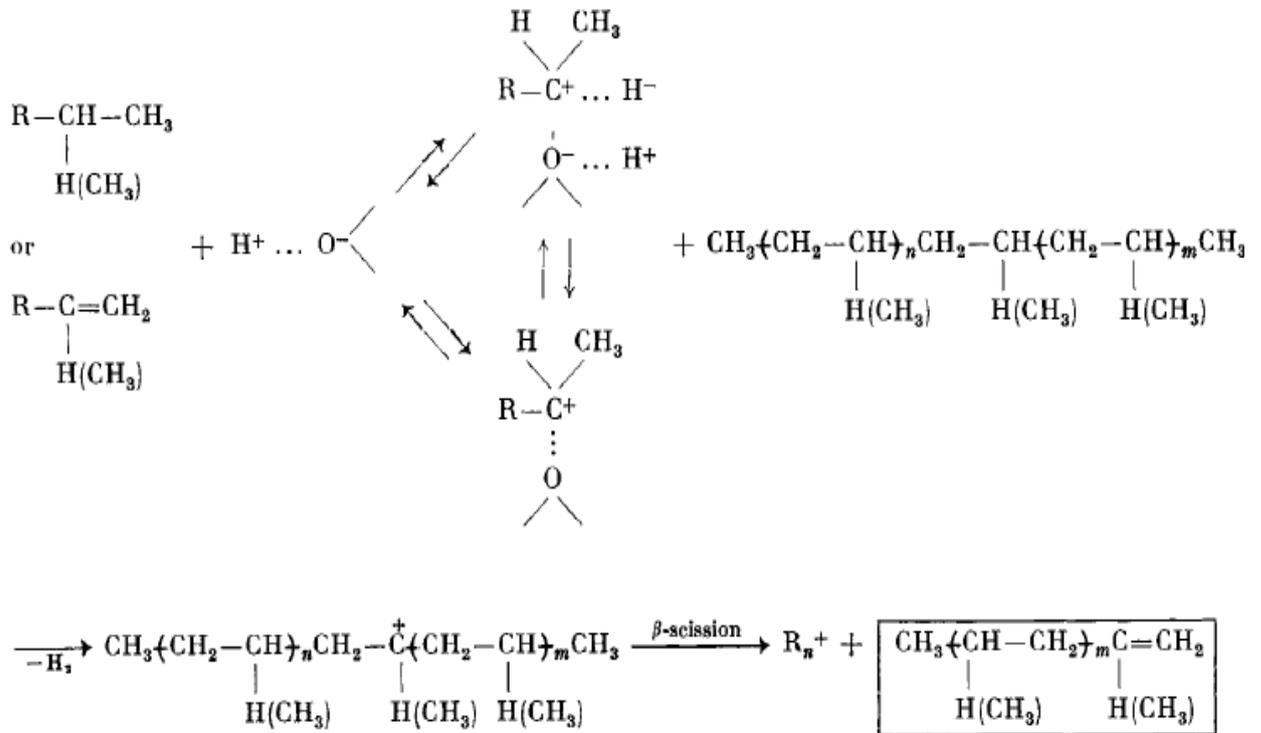
В работе [8] проведено сравнение термической и термокаталитической деструкции полипропилена. Термическое разложение полипропилена проводили в реакторе - экструдере непрерывного действия при 400-450°C в самогенерируемой атмосфере. Каталитическую деструкцию исследовали при температуре 420°C в реакторе с неподвижным слоем в присутствии аморфного алюмосиликата следующего состава: 86% SiO<sub>2</sub>, 12% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,32% Na<sub>2</sub>O, 0,12% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Было установлено, что в случае термокаталитического разложения выход низкокипящей углеводородной фракции ( $T_k < 150^\circ\text{C}$ ) выше и содержит значительное количество олефинов и нафтендов. Фракции с  $T_k > 170^\circ\text{C}$  для двух процессов деструкции были получены практически в одинаковых количествах. Установлено, что содержание олефинов в продуктах деструкции уменьшается с увеличением углеродного числа в составе продуктов. Больше количество ароматических соединений наблюдалось в случае каталитического процесса. Проведенный анализ УФ-спектров и сигналов ЯМР показал наличие нескольких групп, содержащих кислород. Основными продуктами термического превращения являются алканы и алкены нормального строения. Основываясь на гипотезе, что при термической деструкции протекают простые реакции крекинга, включающие стадии инициирования, радикальной изомеризации, меж- и внутримолекулярной передачи и обрыва цепи, авторы отмечают, что данный механизм не объясняет присутствие водорода, разветвленных алкенов, циклоалканов и ароматических соединений. Это свидетельствует о

протекании каталитических процессов, где наиболее вероятно протекание вторичных реакций следующим схемам:

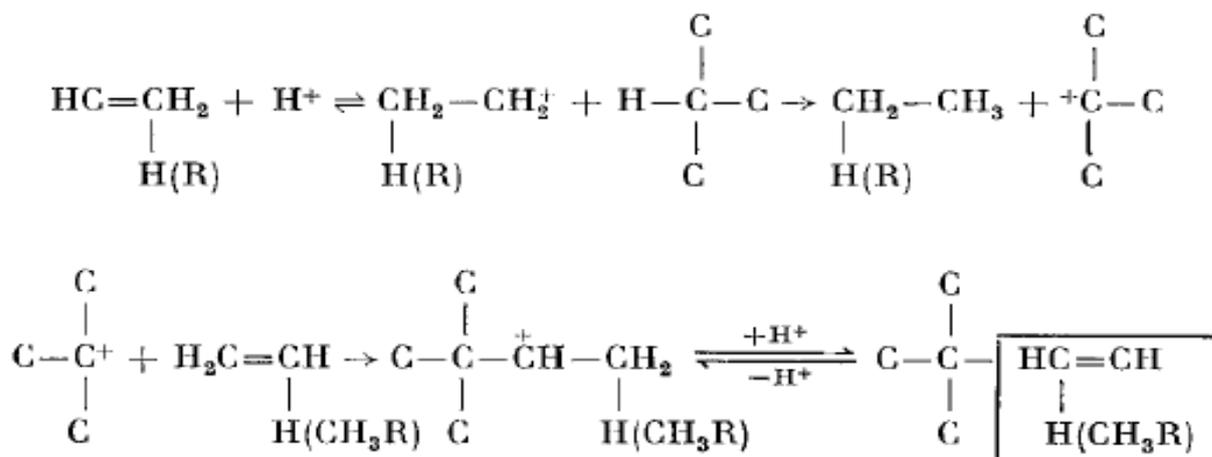
1. Случайное инициирование:



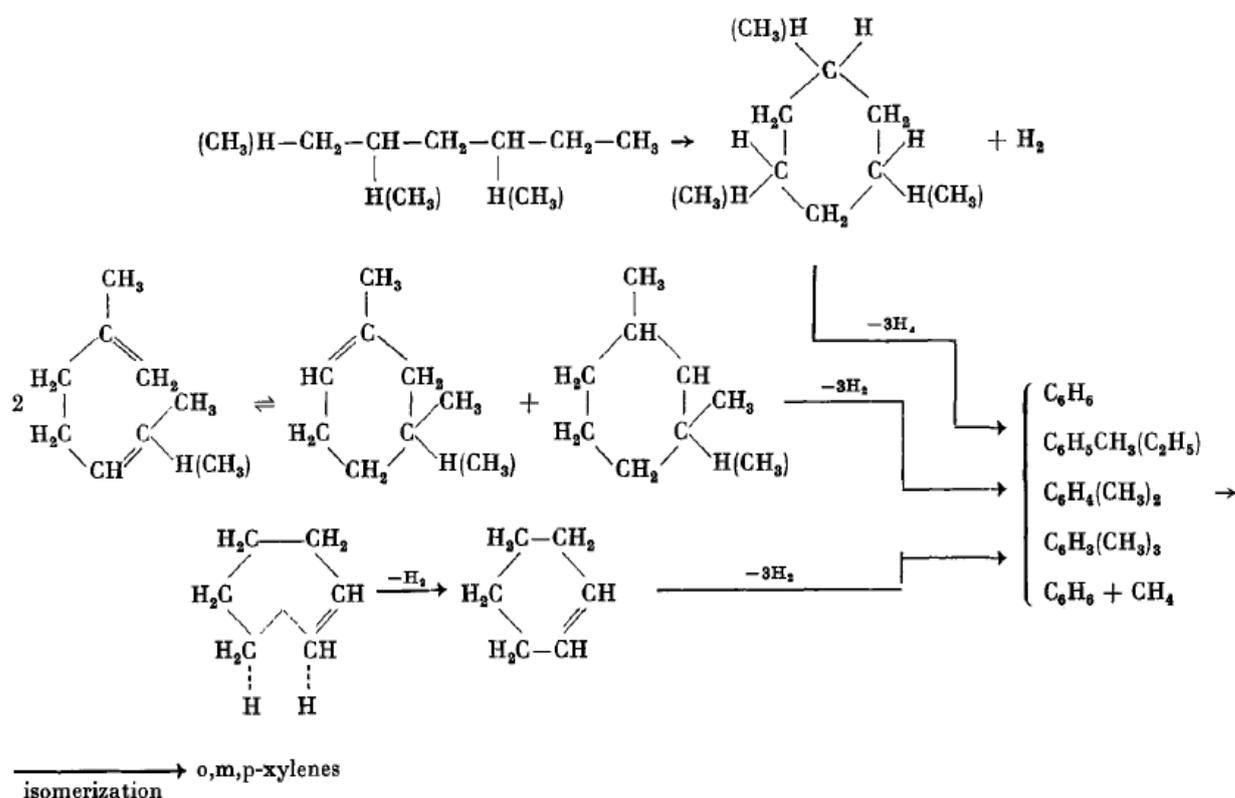
2. Реакции крекинга алканов и олефинов:



3. Реакции каталитического алкилирования:



4. Реакции дегидроциклизации:



## 1.2 Катализаторы деструкции полипропилена

Проведенный анализ литературных данных показал, что твердые кислотные катализаторы являются наиболее эффективными в деструкции полиолефинов, в частности полипропилена. Направленность термokatалитического превращения в значительной степени зависит от наличия кислотных центров [10] и количества и размера пор катализатора

[9]. Микропористые цеолитные катализаторы имеют активные центры высокой кислотности. Это дает возможность разрушать углерод-углеродные связи [10]. Тем не менее, малый размер пор цеолитов ограничивает доступ макромолекул к кислотным участкам, расположенным внутри каналов (рис. 1.1).

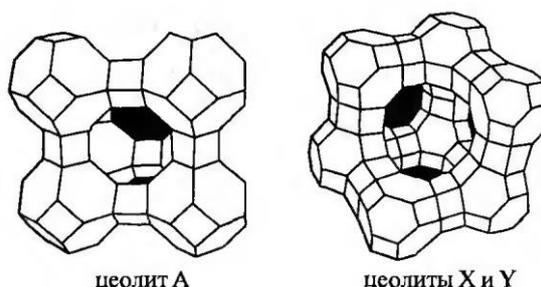


Рис. 1.1. Структуры некоторых распространенных цеолитов, используемых в деструкции полиолефинов [25]

Наличие данного стерического фактора приводит к более высокому выходу газов и высокой концентрации разветвленных углеводородов в составе продуктов деструкции, так как контакт полимерной цепи происходит с внешней поверхностью цеолита. Кроме того, на поверхности и внутри пор и катализатора происходит образование значительного количества твердых продуктов деструкции. Это приводит к закрытию пор цеолитов и каталитической дезактивации. Тем не менее, в процессе крекинга полимеров эти катализаторы обеспечивают высокую селективность для газовых продуктов [9].

Катализаторы марки SBA-15 представляют собой чистую кремнистую форму и, по сравнению с цеолитами, обладают низким уровнем кислотности [6]. Для увеличения каталитической эффективности в структуру этих материалов включают ионы металлов  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Na^+$ ,  $Pb^{+4}$  и др. [10,6]. Например, введения ионов  $Na^+$  был изучен на примере Na-Al-SBA-15 и Na-Al-MCM-22 с различным содержанием алюминия [6]. Показана высокая активность исследуемых катализаторов в конверсии полипропилена (более 80%).

Совсем недавно были синтезированы и изучены катализаторы с большим диаметром пор (2-50 нм), которые представляют собой мезопористые молекулярные сита МСМ (рис. 1.2) [25].

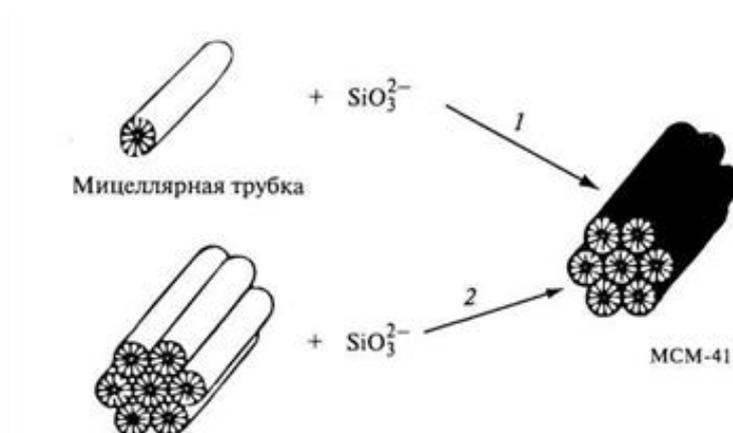


Рис. 1.2. Механизмы синтеза мезопористых структур МСМ-41

В отличие от цеолитов, этот катализатор обеспечивает диффузию в порах крупных органических молекул и способствует повышению выхода жидких продуктов (бензиновой фракции). Наиболее хорошо из этого семейства изучен МСМ-41, обладающий высокой удельной площадью поверхности. Данные материалы в основном состоят из диоксида кремния и не являются активными катализаторами многих реакций. Дополнительные каталитические функции МСМ-41 приобретает при введении в процессе синтеза в структуру различных катионов металлов и оксидов металлов. Это позволяет варьировать кислотность и размер пор. Например, при введении в структуру алюминия, МСМ-41 приобретает кислотные свойства. В качестве источника алюминия используют сульфат или нитрат алюминия, алюминат натрия [9].

Kaixin Li и др. [26] изучали влияние текстурных характеристик катализаторов на превращение полипропилена, полиэтилена и смеси данных полиолефинов на выход и состав продуктов деструкции. В качестве образцов катализаторов использовали нанокристаллический цеолит HUN-ZSM-5, микропористые ZSM-5,  $\beta$ -цеолит и мезопористые Al-MCM-41, Al-SBA-15. Для всех катализаторов отношение Si/Al приблизительно составляло 30:1.

По результатам исследования было установлено, что микропористые катализаторы показали высокий выход газообразных продуктов и высокую селективность к ароматическим углеводородам и алкенам, тогда как мезопористые катализаторы способствовали высокому выходу жидких продуктов со значительным количеством алифатических соединений. Авторы утверждают, что разница между активностью в деструкции микропористых и мезопористых катализаторов можно объяснить их характерной кислотностью и текстурными свойствами. Состав жидких и газообразных продуктов каталитического пиролиза аналогичен топливам нефтяного происхождения.

В работе [9] изучали влияние кислотности на процесс превращения полипропилена в углеводороды на примере MCM-41, варьируя соотношение Al/Si. Среди синтезированных алюмосиликатных катализаторов наиболее эффективным оказался образец с Al/Si 0,16. Уменьшение соотношения Al/Si приводит к снижению кислотности, а это оказывает отрицательное воздействие на активность катализатора в деструкции полипропилена. По результатам дериватографического анализа авторы отмечают снижение температуры разложения в присутствии алюмосиликатных катализаторов по сравнению с термической деструкцией. В отсутствие катализатора разложение начинается при температуре 350°C, что соответствует 1,2% потери массы полимера, постепенно температура снижалась до 110-120°C в присутствии большинства синтезированных катализаторов. Расчеты энергии активации показали, что для катализаторов, имеющих соотношение Al/Si 0,02-0,16, наблюдалось снижение значения энергии активации до 24-28 кДж/моль, в то время как энергия активации термодеструкции составила 172 кДж/моль.

Это согласуется с результатами работы [12], где была изучена деструкция полипропилена на примере катализатора типа SBA с различным соотношением Al/Si с применением методом ТГА. Авторы утверждают, что введение алюминия в структуру исходного катализатора способствует

возникновению кислотных центров Бренстеда в дополнение к исходным Льюисовским. Наблюдалось снижение энергии активации деструкции полипропилена в присутствии алюминий содержащих образцов катализатора до 51-70 и 82-89 кДж/моль в присутствии образцов, синтезированных с использованием сульфата алюминия и изопропилата алюминия соответственно. Для исходного SBA-15 значение энергии активации составило 142 кДж/моль.

Влияние кислотности на состав продуктов деструкции изучали на примере катализатора, приготовленные на основе никеля и оксида алюминия (Ni / Si-Al) с различным молярным отношением Si / Al [27]. Отмечено, что соотношение Si / Al оказывают существенное влияние на фракционный состав продуктов деструкции. Бензиновая фракция имеет более высокое содержание изопарафинов и меньшую концентрацию олефинов и ароматических соединений для более низкого отношения Si / Al и более высокой кислотности катализатора.

В работе [5] проведено сравнение каталитической активности в процессе термического превращения полипропилена в присутствии ZSM-5, MCM-41 и аморфного  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  в качестве сравнения. Показано влияние кислотности и размера пор катализаторов на состав продуктов деструкции. Процесс проводили при температуре 400°C в токе азота (скорость потока 25 мл/мин). Наибольшую активность в деструкции полипропилена показал MCM-41. Также было установлено, что термическое разложение полипропилена на MCM-41 и аморфных  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  происходит значительно быстрее, чем деструкция полиэтилена высокой и низкой плотности. Авторы предполагают, что это связано с наличием высокой доли третичных атомов углерода в макромолекулах полипропилена, которые очень реакционно способны как в реакциях термического, так и каталитического разложения. Так же авторы подчеркнули, что метиленовые группы боковой цепи увеличивают эффективное поперечное сечение молекул полипропилена по сравнению с полиэтиленовыми цепями, что

способствует лучшему доступу к активным центрам, расположенных внутри пор. Также наблюдались различия относительно молекулярно-массового распределения продуктов деструкции. На MCM-41 и аморфном  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  основными продуктами являются жидкие фракции с точками кипения в диапазоне бензинов  $\text{C}_{13}\text{-C}_{22}$ . В случае ZSM-5 были получены в значительных количествах углеводороды состава  $\text{C}_3\text{-C}_5$ . На хроматограмме обнаружены максимумы  $\text{C}_5$  и  $\text{C}_8\text{-C}_9$  как для MCM-41, так и для аморфного образца  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В последнем случае первый максимум менее выражен, в то время как распределение в диапазоне  $\text{C}_8\text{-C}_{18}$  является более равномерным, что указывает на низкий вклад для этого катализатора реакций деструкции по концевым группам. Авторы объясняют, что это связано с присутствием в аморфном  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  более крупных пор с нерегулярными размерами и формами, которые наряду с наличием высокой доли реакционно способных третичных атомов углерода способствуют случайному разрыву в любом положении цепи. Все эти результаты показывают, что MCM-41 является перспективным катализатором для превращения полипропилена в жидкое углеводородное сырье в промышленных масштабах, так как данный катализатор обладает высокой площадью поверхности и умеренной кислотностью.

Сравнение активности и селективности цеолитных (HZSM-5, HY, HMOR) и нецеолитных катализаторов (SAHA, MCM-41) в деструкции полипропилена изучали в работе [13] в реакторе установки каталитического крекинга с псевдооживленным слоем катализатора. Более высокий выход летучих углеводородов (около 95% масс.) был получен с применением цеолитных катализаторов. В ходе пиролиза для обоих типов катализаторов наблюдался выход газообразных продуктов и образование кокса на отработанных алюмосиликатах. Причем, самое высокое количество кокса было получено на HY и HMOR. Выход углеводородов состава  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  для HMOR, HY и HZSM-5 соответствовал значениям 60-67, 30-37, 26-28 % масс. Качественный анализ показал некоторое сходство состава газовой фракции

для HMOR и HZSM-5. При использовании цеолитных катализаторов наблюдался большой выход парафинов состава C<sub>4</sub>. Нецеолитные катализаторы способствовали превращению полимера в высокоолефиновые продукты C<sub>3</sub>–C<sub>7</sub>. Таким образом, микропористые катализаторы проявляют высокую активность в деструкции полипропилена и способствуют получению большого количества газообразных продуктов различного состава.

Интересен способ деструкции полипропилена на FCC катализаторах. Известно, что коммерческие FCC катализаторы содержат два основных компонента: цеолит (3.0% до 40% масс) и матрицы. Наличие цеолита в составе катализатора способствует высокой концентрации активных центров, высокой термической и гидротермальной стабильности и высокой селективности. Матрица придает катализатору высокую пористость, кислотность и механическую прочность. Кислотность матрицы является важным фактором в эффективности крекинга. В работе [14] изучали эффективность коммерческого FCC с различным соотношением Al/Si (малоактивного, средней активности, высокой активности) и некислотного каолина (для сравнения) в процессе каталитического крекинга с целью получения топливных фракций (бензина, дизельного топлива). Интересно, что в качестве растворителя полипропилена авторы использовали вазелин. Смесь предварительно перемешивали, нагревали и подвергали перегонке с целью получения 2 и 4% масс. раствора полипропилена. Каталитическое превращение полипропилена проводили в печи при температуре 520°C и атмосферном давлении. Продукты крекинга были классифицированы как жидкие, твердые и газообразные.

В данной работе проводили предварительные исследования по термодеструкции вазелина на всех исследуемых катализаторах. Установлено, что данный растворитель показали высокий выход бензиновой фракции на всех катализаторах. Максимальный выход был получен для катализаторов с низкой и средней активностью. Результаты превращения раствора

полипропилена показали существенные различия в выходе бензиновых и дизельных фракций в зависимости от используемого катализатора и состава раствора. Максимальную эффективность показал катализатор высокой активности для раствора 4.0% масс. с высоким выходом бензиновой фракции C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>.

Введение полипропилена в раствор, в целом, приводит к увеличению производства бензиновой фракции. Более высокое содержание полипропилена может увеличить доступ к кислотным центрам в порах катализатора и, в то же время, увеличить концентрации полимерных цепей, в которых происходит разрыв С-С связей на конце цепи, когда они соприкасаются с внешней поверхностью катализатора.

Авторы отмечают, что наилучшие результаты в получении бензиновой фракции были получены для всех катализаторов. Максимальный выход был получен на малоактивном и средне активном катализаторе для раствора полипропилена 4.0% масс. Выход жидких продуктов в среднем составил 29,0 % масс. с содержанием бензина 23,0 % масс. Для раствора 2,0 % масс. в присутствии различных катализаторов образовывалось в среднем 26,5% жидкой фракции с выходом бензина 18,5%. Установлено, что при наличии высокой концентрации полимера в растворе, увеличивается выход бензиновой фракции.

Наибольшее количество кокса на поверхности катализатора было получено на каолине, как и ожидалось. Доля кокса для всех исследуемых FCC катализаторов ниже, чем для каолина, что свидетельствует о том, что крекинг более полно прошел на FCC.

Выход газообразных продуктов определяли расчетным путем по разности. Показано, что наибольшее количество газообразных продуктов получено в присутствии высокоактивного FCC катализатора.

Также известно использование в качестве растворителя пластмасс сырой нефти [15]. Каталитическое превращение проводили в присутствии FCC, NiMo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZMS-5 катализаторов. Исследуемые системы включали

полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности, полистирол и полипропилен. Превращение индивидуальных полимеров и их смесей с нефтью проводили в классическом микрореакторе объемом 25 см<sup>3</sup> при варьировании массы, продолжительности процесса, давления, температуры и типа катализатора. Оптимальными условиями авторы выбрали следующие значения: содержание катализатора 1% от общей массы исходного сырья, время реакции 60 минут, 8,3 мПа Н<sub>2</sub> и температура 430°C. Распределение продуктов для бинарной системы с использованием пластиковых и нефтяных остатков дало высокий выход жидкого топлива в диапазоне температур кипения 100-480°C.

В работе [16] некаталитическую и каталитическую деструкцию отходов пластмасс в присутствии катализатора FCC проводили в полупериодическом реакторе при 400°C в токе азота. В качестве отходов использовали полиэтилен высокой плотности, полиэтилен низкой плотности, полипропилен, полистирол и ароматический композит (PONA). Характеристики жидких продуктов описывались кумулятивным распределением парафинов, олефинов, нафтенового и ароматического состава в зависимости от времени реакции, а также распределением количества атомов углерода в зависимости от типа реагента. Для дегградации полиэтиленовых отходов с относительно высокой температурой разложения эффект добавления катализатора FCC значительно повлиял на кумулятивное распределение жидких продуктов с течением времени реакции, тогда как для отходов полипропилена и полистирола с низкой температурой разложения были получены сходные результаты как в некаталитической, так и в каталитической деструкции. Для PONA и полистирола распределение количества атомов углерода в жидких продуктах не менялось в присутствии катализатора. Добавление катализатора FCC при разложении полиолефинового полимера значительно увеличило выход как жидких, так и газообразных продуктов.

Известен способ термокаталитического превращения полипропилена и полиэтилена (низкой плотности и высокой плотности) в присутствии FCC катализатора с использованием лабораторного реактора с неподвижным слоем катализатора[17]. Авторы отмечают незначительный выход газообразных продуктов. Анализ жидкой фракции показал, что продуктами деструкции являются углеводороды, состоящие из ряда алканов и алкенов в диапазоне C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>, что открывает перспективы использования вторичного полиэтилена (низкоплотного и высокоплотного) и полипропилена в нефтехимической промышленности в качестве сырья для производства новых пластмасс или рафинированного топлива.

Методом ТГА установлено, что катализаторы FCC значительно снижают энергию активации по сравнению с термическим процессом[18]. Выход продуктов каталитической деструкции полипропилена составил 27-30 масс.% C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> и 53-54 масс.% C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>. Преимуществом катализатора марки FCC является возможность его регенерации.

В работе [41] проводили деструкцию полипропилена и полиэтилена (отходы, полученные при утилизации автомобилей) с использованием смесей FCC и активной глины в качестве катализатора с целью получения моторного топлива. Кислотные макро-мезопористые компоненты катализатора увеличивали коэффициент диффузии внутри структуры катализатора и способствовали образованию углеводородов состава C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>.

Анализ литературы показал, что некоторые виды модифицирования способствуют повышению эффективности и катализаторов. Например, в работе [19] исследовали разложение полиолефинов (полиэтилена и полипропилена) двухстадийным способом на кислотном цеолите HZMS-5 и PZSM-5, модифицированном ортофосфорной кислотой (содержание фосфора 4,42%),. Первой стадией являлся термический процесс при 440-450°C в непрерывном потоке, а вторая стадия - каталитический процесс в неподвижном слое при 460-480 °C при атмосферном давлении. При проведении данного процесса газообразные продукты первой стадии

вступали в контакт с твердыми кислотными катализаторами PZSM-5 или HZMS-5. Для обоих полимеров выход жидких продуктов без катализатора был значительно ниже, чем выход, полученный с катализатором HZMS-5 (34,4% для полиэтилена и 43,3% для полипропилена). Кривые перегонки жидких продуктов, которые являются результатом термокаталитического разложения в присутствии PZSM-5 и HZMS-5, весьма схожи. Для всех образцов основная фракция имеет температуру кипения от 100 до 150°C. Все жидкие продукты с температурой кипения ниже 250°C имеют высокую долю ароматических углеводородов. Конденсированные продукты, образующиеся в результате разложения полиэтилена и полипропилена на катализаторе PZSM-5, проявляли некоторые различия в концентрациях алканов и нафтенев. Для полиэтилена на PZSM-5 содержание алканов выше, а нафтенев – ниже. Напротив, разложение полипропилена в присутствии одного и того же катализатора давало низкое содержание алканов по сравнению с нафтенами. Содержание олефинов практически одинаково для всех образцов. Анализ хроматограмм показал, что для полиэтилена продукты состава C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> в основном содержат бензол, толуол, ксилолы, триметилбензол, этилбензол, метилэтилбензол и пропилбензол. В случае полипропилена с катализатором PZSM-5 в дополнение к этим углеводородам были получены углеводороды в диапазоне C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> с преобладанием нафталина, метил- и диметилнафталина. Основными компонентами ароматических продуктов разложения полиэтилена и полипропилена в присутствии катализатора PZSM-5 и HZMS-5 являются бензол, толуол и ксилолы. HZMS-5 эффективно катализирует процесс деструкции полиэтилена в направлении образования ароматических углеводородов с большим количеством ксилолов и меньшим количеством толуола. Катализатор PZSM-5 с более низкой кислотностью способствует образованию большого количества толуола. В случае разложения полипропилена на PZSM-5 доля толуола и ксилола примерно одинакова. Авторы считают, что данное различие состава жидких продуктов

связано со структурой и кислотностью катализатора, а также особенностью строения исследуемых полимеров.

Влияние предварительной термической обработки ультрастабильного цеолита НУ на каталитическое превращение исследовали в работе [20]. Было установлено, что данные материалы, предварительно обработанные при разных температурах в диапазоне 200 - 800°C, проявляют каталитическую активность. Результаты каталитического пиролиза с температурой предварительной обработки 200 или 800°C отличались, по сравнению с полученными с использованием температуры предварительной обработки 350, 500 или 600°C. Однако характеристики катализаторов, полученных с использованием этих трех температур, были одинаковы, что согласовывалось с изменением структуры НУ, наблюдаемыми по результатам РФА, и кислотностью, измеренной с помощью термопрограммированной десорбции NH<sub>3</sub>. Различие в кислотности катализаторов в значительной степени оказало влияние на каталитическую активность и распределение продуктов пиролиза.

Известны также способы превращения полипропилена в присутствии других типов катализаторов. В работе [7] исследована термокаталитическая деструкция полипропилена в присутствии катализатора марки F9 и аморфного SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве сравнения. Установлено, что алюмосиликат дает значительный выход жидкой фракции, по сравнению с катализатором F9. По мнению авторов, это связано с наличием более высокого объема пор SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Другой причиной является наличие Na<sub>2</sub>O в составе катализатора F9, что препятствует образованию жидких продуктов деструкции, особенно при высоких температурах. Для катализатора F9 с повышением температуры до 475°C наблюдается максимальный выход жидкой фракции (около 72%). При дальнейшем увеличении температуры выход жидкого продукта резко падает. Выход газа увеличивается с 6% до 47% в диапазоне температур от 450 до 550°C соответственно. Авторы предполагают, что катализатор F9 при более высоких температурах способен дополнительно превращать жидкие продукты в газообразные. Для аморфного алюмосиликата температурный

эффект менее выражен, чем у катализатора F9. При температуре 500°С был достигнут максимум выхода жидких продуктов (86,6%), а выход газовой фракции составил 8,4%. Для катализатора F9 основными компонентами являются углеводороды состава C<sub>7</sub>, а для алюмосиликата - C<sub>6</sub>. Установлено, что температурный фактор не влиял на состав жидкой фракции в случае катализатора F9. Для алюмосиликата снижение температуры способствует увеличению выхода продуктов состава C<sub>6</sub>.

В работе [21] в качестве катализаторов деструкции полипропилена и полиэтилена высокой и низкой плотности использовали отходы производства алюминия (так называемые redmud) и ZSM-5. Эксперимент происходил в полупериодическом реакторе при различных температурах и соотношениях полимер:катализатор. Продукты деструкции представляли собой как жидкие, так и газообразные углеводороды и находились в диапазоне молекулярно-массового распределения бензиновой фракции. В качестве образцов сравнения для оценки состава жидких продуктов использовали бензин, керосин и газойль. Установлено, что использование катализаторов температура реакция уменьшалась, а выход углеводородов состава C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> возрастал. При более низких температурах деструкции замечено низкое содержание твердых продуктов. Дальнейшее увеличение температуры до 450°С способствовало высокому выходу жидкой фракции. Таким образом, температура 450°С авторами рассматривалась как оптимальная температура процесса деструкции с использованием катализаторов и выход продуктов составил: жидких углеводородов – 86 %, а газообразных 13,5%.

Как было показано выше, синтетические цеолитные и мезопористые материалы являются достаточно эффективными катализаторами деструкции полиолефинов. Однако возникновение стерических и диффузионных помех для проникновения в цеолитные микропоры макромолекул полиолефинов подчеркивает важность наличия легкодоступных кислотных участков либо через мезопоры, либо благодаря высокой площади внешней поверхности. Этот факт привел к исследованию мезопористых материалов (Al-MCM-41,

Al-SBA-15), что позволило повысить каталитическую активность, особенно в случае полипропилена (рис. 1.3).

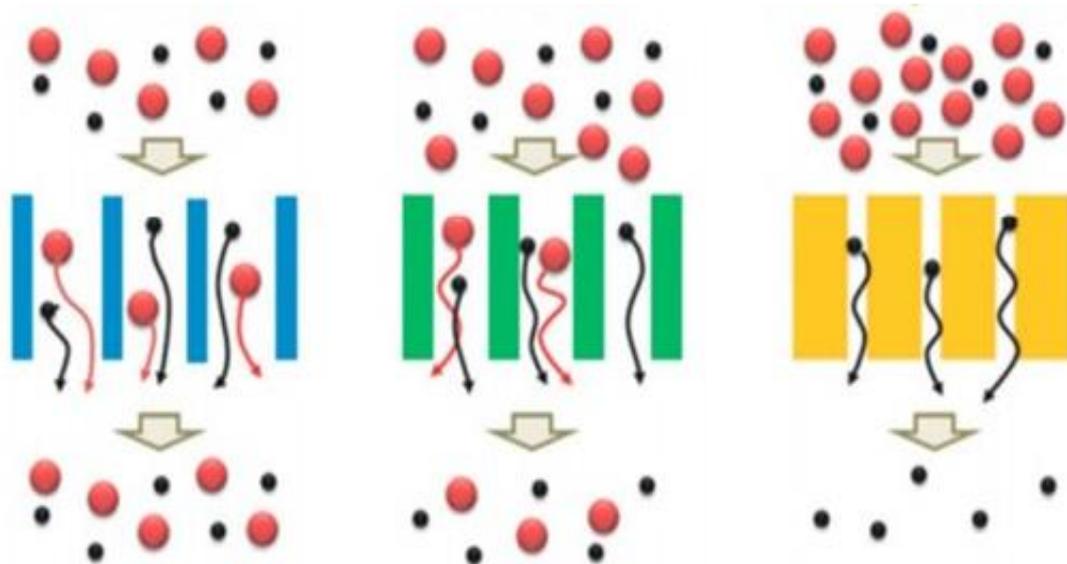


Рис. 1.3. Влияние размеров пор на диффузию больших и малых молекул в макропорах, мезопорах и микропорах

Перспективное развитие получило применение иерархических цеолитов с микро–мезопористым (бимодальным) распределением пор по размерам, что дает возможность рассматривать их как наиболее активные катализаторы крекинга полимеров [28, 29].

Микро-мезопористые цеолитные композиты (МЗК) представляют собой важный класс иерархических цеолитных материалов, которые в последние годы привлекают все большее внимание. За счет введения дополнительной мезопористой фазы, связанной с микропористостью цеолитов, формируется иерархическая пористая система МЗК, облегчающая молекулярный транспорт при сохранении собственных каталитических свойств цеолитов. Таким образом, эти материалы предлагают новые перспективы для каталитических применений (рис. 1.4).

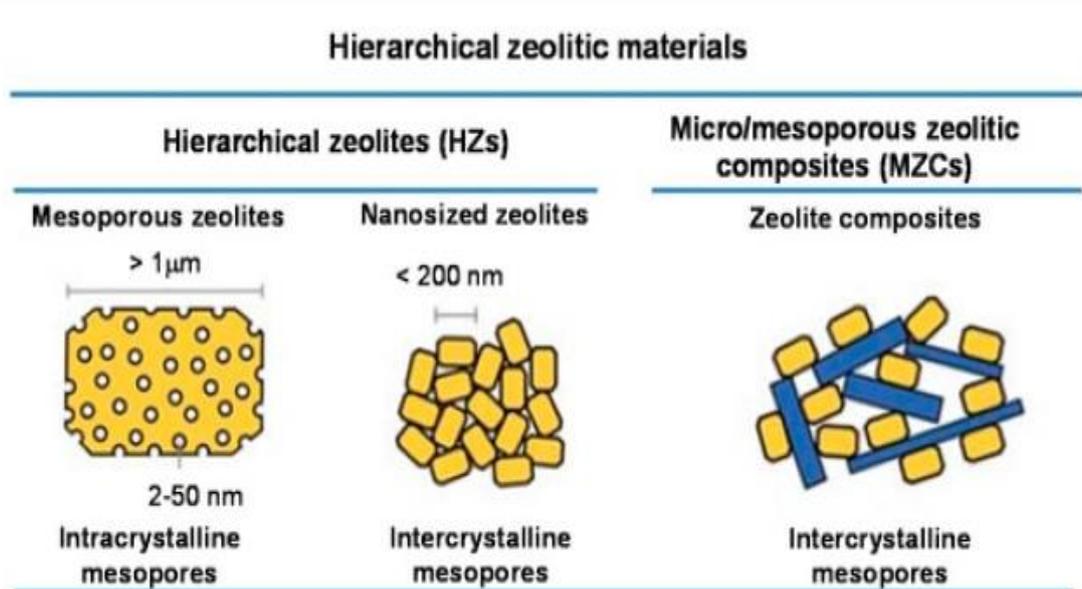


Рис. 1.4. Классификация иерархических цеолитных материалов [29]

Данные материалы мало изучены в роли катализаторов деструкции полиолефинов. Однако имеются работы, где сообщается о применении гибридных материалов ZSM-5/MCM-41 для разложения полиэтилена высокой плотности. Эксперимент проводили при атмосферном давлении в реакторе периодического типа. Температуру реактора повышали до 380 °C со скоростью нагрева 6 °C/мин. и выдерживали в течение 2 ч. Массовое соотношение полимер : катализатор составляло 100:1. Жидкие продукты конденсировались и накапливались в ледяной ловушке, а образующиеся газы собирались в газовый мешок. Результаты опытов показали, что гибридные цеолит-мезопористые материалы (HЗМ) проявляют более высокую активность разложения, чем образец Al-MCM-41 с тем же содержанием алюминия. Значительные превращения HDPE были достигнуты в реакторе периодического действия над образцами HЗМ, несмотря на работу при низкой температуре и высоком соотношении пластик : катализатор. В этих условиях активность материала Al-MCM-41 не обнаружена.

Легкие углеводороды C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> с узким распределением продуктов и богатые олефинами являются основными компонентами, полученными на катализаторах HЗМ, в то время как производство тяжелых фракций незначительно. Эти результаты позволяют предположить, что реакция

каталитической деструкции в данных условиях протекает по механизму разрыва концевой цепи. Образование углеводородов с точками кипения в пределах бензиновой фракции наблюдалось на образце HZM, приготовленном с более длительным временем кристаллизации и имеющим самую высокую цеолитную кристалличность [30].

В связи с этим иерархические цеолиты можно рассматривать как явный прорыв и дальнейшие исследования принесут новые достижения в области каталитического крекинга полиолефинов.

Значительный интерес представляют катализаторы природного происхождения. Главное их преимущество - это дешевизна и доступность. Известно использование в термокаталитическом превращении полипропилена природных цеолитов [22]. Реакцию проводили при температуре 450°C в атмосфере азота. Авторами было установлено, что, по сравнению с пиролизом, присутствие катализатора ускоряет процесс превращения и увеличивает выход жидких продуктов до 86,4% масс. Результаты анализа жидких продуктов показали наличие углеводородов состава C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>.

При исследовании термокаталитической деструкции полипропилена в полупериодическом реакторе при температуре 400-550°C с использованием каолинита и аморфного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> в качестве сравнения установлено, что аморфный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> показал лучшую активность, чем катализатор каолинит. Присутствие аморфного алюмосиликата способствовало уменьшению времени протекания процесса и увеличению выхода жидких продуктов. Для каолинита и аморфного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> массовый выход жидкой фракции составил 91% и 89,5% соответственно [23]

Известно применение природных цеолитов в качестве катализатора при переработке смеси полипропилена и полиэтилена в соотношении 4:1 [31]. В качестве образцов полимеров использовали полипропиленовые бутылки и полиэтиленовые крышки. Пиролизная установка состояла из реактора емкостью два килограмма, диаметром 25 см и высотой 40 см, конденсатора,

двух термопар, двух жидкостных хранилищ, манометра и трех газовых хранилищ. Сырье очищали, а затем нарезали до приблизительно одинаковых размеров 3x3 см. Отходы помещали в реактор, который был соединен с термопарой для контроля температуры. Процесс пиролиза проводили при различных соотношениях пластмасс и природного цеолита, 67:33 масс.%; 75:25 масс.%; 80:20 масс.%; и 83:17 масс.%. Эксперимент проводили в течение двух часов, и каждые 20 минут образец взвешивали для измерения изменений массы газа и жидкости. Через 120 минут образец твердого вещества исследовали для определения массы конечного твердого вещества. Согласно исследованию, при температуре 440°C самый высокий выход жидких продуктов составил 68,42%. При добавлении катализатора максимальное количество жидкой фракции составило 87,31% при соотношении сырья к цеолиту 83:17 масс.%. Было установлено, что жидкий продукт при различной температуре и различных соотношениях процентного содержания сырья к катализатору соответствует составу дизельного топлива.

В работе [32] исследовали деструкцию полипропилена и полистирола в двухступенчатом реакторе полупериодического действия в присутствии природных цеолитов на основе морденита исходного и модифицированного. Образцы разлагали при 500°C в реакторе пиролиза и затем подвергали риформингу при 450°C. Результаты показали, что природные цеолиты данного типа могут быть использованы в качестве эффективных катализаторов для превращения полимеров в жидкое и газообразное топливо. Обработка природных цеолитов раствором HCl показала увеличение площади поверхности и отношения Si/Al. Пропитка раствором соли никеля способствует увеличению активности катализатора. Для полипропилена в присутствии катализаторов наблюдался высокий выход бензиновой фракции (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>) увеличивается в присутствии катализаторов. Газообразные продукты содержали большое количество пропена для всех исследуемых цеолитных образцов. Высокое качество газообразных продуктов дает возможность

использования в качестве топлива для работы газовых двигателей и для дизельных двигателей смешанного типа.

Для увеличения активности каолина в деструкции отходов полипропилена с целью получения жидкого углеводородного топлива авторы [33] проводили предварительное кислотное модифицирование. Определено влияние температуры процесса, состава катализатора на выход и состав продуктов. Процесс проводили при температуре 400-550°C. Для реакции термического разложения при температуре до 450°C основным продуктом является легкая фракция, а при более высокой температуре (475-550°C) получена либо вязкая жидкость, либо воск. Использование исходного и модифицированного каолина в качестве катализатора позволило сократить время реакции и увеличить выход жидкой фракции, который составил соответственно 87,5% и 92% соответственно при 500°C.

Влияние кислотной активации каолиновой глины соляной кислоты и введение ионов Ni в качестве промотора (5 мас.% Ni) на выход жидкой фракции при пиролизе полипропилена изучено в работе [34]. Результаты показали, что максимальный выход жидких продуктов (71,9%) получен при температуре 470°C и обработке каолиновой глиной 3M раствором HCl.

Интересен опыт переработки отходов полипропилена и полиэтилентерефталат в виде бутылок, который используют на заводе по утилизации полимерных отходов в г. Джокьякарта (Индонезия) [35]. Процесс заключается в измельчении пластика в хлопья длиной 2-3 см и использовании в качестве катализатора смеси природного цеолита и бентонита в массовом соотношении 70% : 30% соответственно. Катализатор формируют в шарообразные гранулы диаметром 5 мм и длиной 10 мм. Содержание катализатора по отношению к пластику в каталитической смеси составляет 10%, 25% и 35% в каждом опыте. Процесс пиролиза осуществляется в реакторе из нержавеющей стали диаметром 23 см и высотой 35 см. при постоянной скорости нагрева и давлении 1 атм. Пиролиз полипропилена проводили при температуре 400°C, 450°C и 500°C.

Полимерные отходы загружали в нагревательную камеру количеством 1 кг. и нагревали до соответствующей температуры. Далее пары, полученные при термической деструкции полимера, из нагревательной камеры попадают в слой катализатора, расположенный в верхней части реактора в специальной камере для хранения катализатора. Показано, что при более высоких температурах образуется большее количество газообразных продуктов. Присутствие катализатора способствует образованию жидкой фракции состава  $C_3$ - $C_{10}$  и снижает содержание углеводородов  $C_{19}$  по сравнению с некаталитическим пиролизом.

Совсем недавно появились работы, где авторы сообщают об использовании в качестве катализатора деструкции полипропилена [36], а также смеси отходов пластмасс (полипропилена, полиэтилена и полистирола) [37], активированного древесного угля (AC), модифицированного солями переходных металлов (Fe/AC, Ni/AC, Zn/AC, Mn/AC, and Co/AC).

Реакции пиролиза полипропилена проводились в реакторе с неподвижным слоем при оптимальных условиях в присутствии катализаторов на углеродной основе, пропитанных солями переходных металлов. Эффективность каждого катализатора оценивали по выходу жидкости, газа и кокса (твердого остатка) путем сравнения результатов с некаталитическим пиролизом. Эксперименты показали, что используемые катализаторы в значительной степени влияют на выход жидкой фракции и молекулярно-массовое распределение. Выход олефинов увеличится на 16%.

В работе [37] обработку древесного угля проводили 40% раствором  $ZnCl_2$  и микроэмульсией 40% -го раствора  $ZnCl_2$ . Авторы утверждают, что введенные данным образом ионы цинка могут увеличить кислотность поверхности катализатора путем образования кислотных Льюисовских центров, что способствует возрастанию выхода ароматических соединений за счет протекания реакции Дильса–Альдера и реакции конденсации ароматических веществ. Результаты эксперимента показали, что обработка активированного древесного угля раствором  $ZnCl_2$  обеспечивает высокую

каталитическую селективность по отношению к ароматическим углеводородам в процессе пиролиза пластмасс при 500 °С. Содержание ароматических углеводородов увеличилась примерно до 48% масс. для исследуемых образцов. Основным компонентом пиролизного масла является 1,3-дифенилолпропан, и его доля составила 19,4 % от общей массы продуктов.

Известно применение в деструкции полипропилена на основе карбонатных и металлоксидных катализаторов. В работе [24] авторы проводили исследования каталитического превращения полипропилена с использованием в качестве катализаторов карбонатов магния, кальция, а также оксидов алюминия и магния. Максимальный выход жидких продуктов 90,5% масс. был получен с катализатором  $\text{CaCO}_3$ . Карбонат магния показал наименьшую активность 73,5% масс. Методом Ик-Фурье спектроскопии был установлен состав жидкой фракции. Для всех выявлено наличие углеводородов  $\text{C}_8 - \text{C}_{18}$ , что соответствует диапазону состава, бензина, керосина и дизельного топлива.

Каталитический крекинг отходов полипропилена в жидкое топливо с использованием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  изучали в работе [38]. По результатам исследований наибольшее количество жидкого продукта была получена при температуре 350°С, содержании катализатора в смеси 4% и времени проведения процесса 60 минут. Максимальный выход жидких продуктов составил 17,5% масс. с молекулярно-массовым распределением в диапазоне бензиновой фракции  $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$ .

Проведенный анализ литературных данных позволяет заключить, что каталитическая деструкция пластмасс является перспективным путем получения углеводородов различного состава и строения. Дальнейшие исследования в этом направлении представляют значительный интерес.

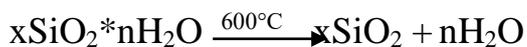
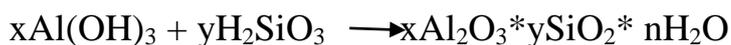
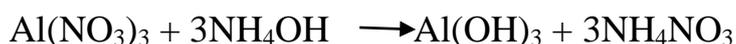
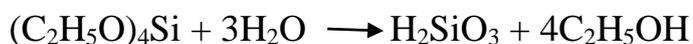
## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Объекты исследования

В данной работе в качестве образца вторичного полипропилена использовали одноразовые стаканы ГОСТ 50962-96.

### 2.2 Методика приготовления катализаторов

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. Для поддержания соответствующего pH по каплям добавляли раствор гидроксида аммония. Реакционную смесь перемешивали в течение часа с помощью магнитной мешалки и оставляли на сутки для завершения гелеобразования. Полученный осадок отфильтровывали и прокаливали в муфельной печи при 600°C в течение 5 часов для удаления органических компонентов. Процесс протекает по схеме:



Характеристики образцов алюмосиликатных катализаторов представлены в таблице 2.1. Более подробно данные образцы изучены ранее в работе [40].

Таблица 2.1.

## Характеристики образцов алюмосиликатных катализаторов

Образец катализатора	Химический состав		Площадь удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г, S±5%	Общий объем, см <sup>3</sup> /г, V±5%
	Al, масс.% (ω=±3)	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
АС(0)	0	0	149	0,59
АС(1,6)	1,6	56	167	1,01
АС(2,4)	2,4	37	110	0,53
АС(8,1)	8,1	9	129	0,62
АС(12,0)	12	6	324	0,79
АС(12,9)	12,9	5	184	0,86

### 2.3 Методика приготовления реакционной смеси

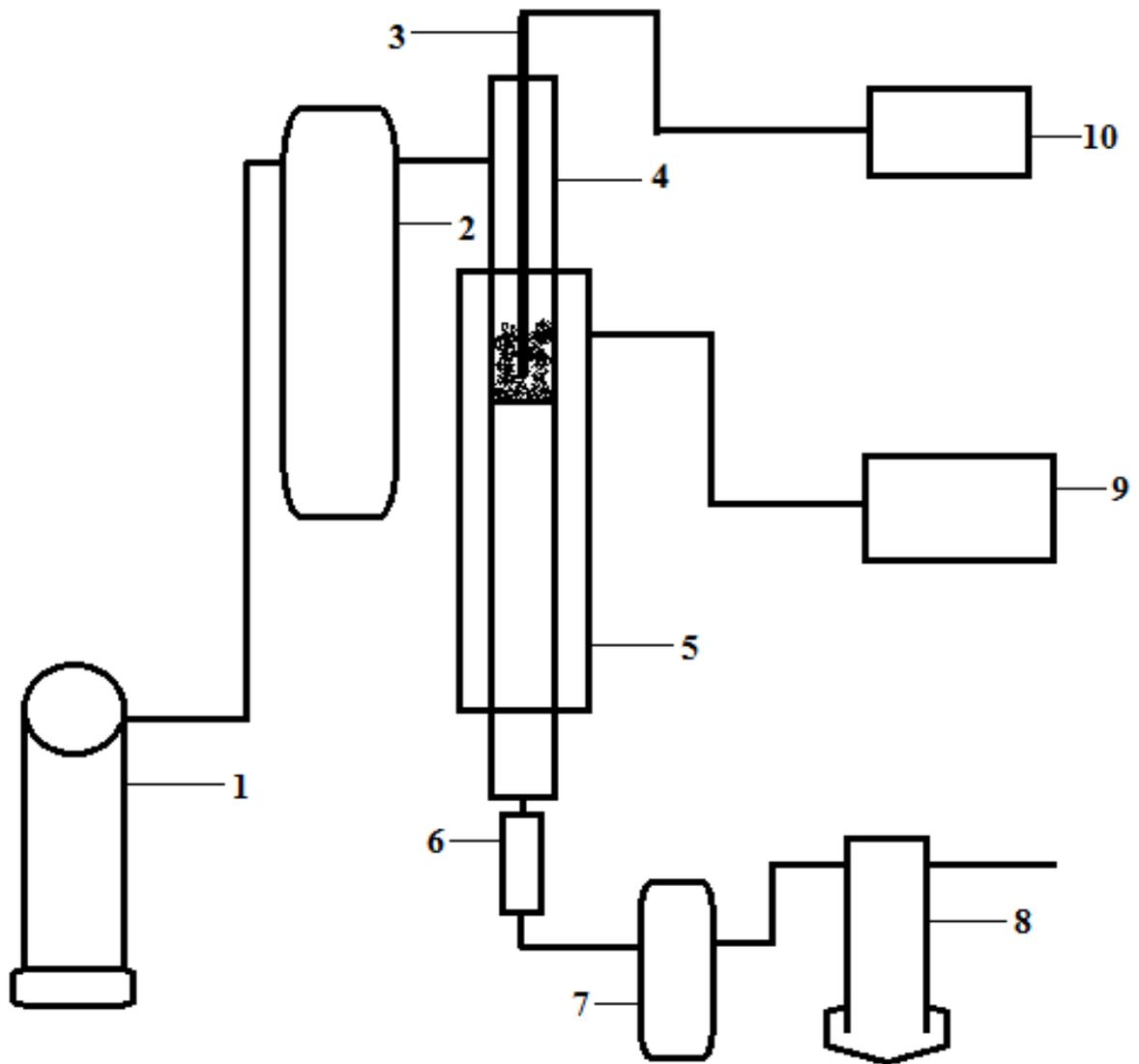
Предварительно измельченный полипропилен помещали в м-ксилол и оставляли на 1,5-2 часа при комнатной температуре. Массовое соотношение полипропилен : м-ксилол составляло 1:4. Далее смесь нагревали до получения вязкого раствора полипропилена. В горячий раствор полимера вносили навеску порошка катализатора, перемешивали и оставляли при комнатной температуре до полного испарения растворителя. Массовое соотношение полимер : катализатор составляло 3:1. Полученные твердые пленки измельчали до размера 2-3 мм и далее загружали в каталитический реактор.

### 2.4 Методика проведения эксперимента термического и каталитического разложения полипропилена

Эксперименты по термическому и каталитическому превращению полипропилена проводили в каталитической установке с использованием реактора проточного типа с неподвижным слоем катализатора и реагента. Схема установки представлена на рисунке 2.1.

Навеска реакционной смеси в виде измельченных пленок помещалась в стеклянный реактор с впаянной пазухой для термопары. Температуру поднимали постепенно, изотермически выдерживали при 300°C, либо 350°C. Температурный режим задавали и поддерживали с помощью ЛАТРа и хромель-алюмелевой термопары. Для сбора жидких продуктов на выходе из реактора был установлен приемник, который взвешивали до эксперимента и после него. Деструкцию полипропилена проводили в инертной атмосфере. Поток аргона регулировали с помощью реометра; скорость потока составляла 4800 см<sup>3</sup>/ч.

Степень превращения полипропилена оценивали по массовому выходу жидких и твердых продуктов деструкции. Газообразные продукты не собирали.



- 1 – баллон с аргоном
- 2 – реометр
- 3 – хромель-алюмелевый термопара
- 4 – реактор
- 5 – трубчатая печь
- 6 – обратный холодильник
- 7 – приемник
- 8 – барботер с неполярным растворителем
- 9 – милливольтметр
- 10 – ЛАТР

Рис 2.1. Принципиальная схема установки для исследования каталитической деструкции полипропилена

## **2.5 Методика проведения хроматографического исследования**

Анализ жидких продуктов деструкции выполнялся на газовом хроматографе марки Gas Chromatograph Agilent 7890A, снабженном ионизационно-пламенным детектором. Разделение продуктов производили 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)-метилполисилоксан, с программированным подъемом температуры от 27°C до 260°C со скоростью 5°C/мин<sup>1</sup>.

## **2.6 Методика дериватографического анализа**

Процесс термокаталитической деструкции полипропилена был также изучен методом термогравиметрического и дифференциально-термического анализа (ТГА/ДТА) на термоанализаторе SDT Q600. Нагревание реакционной смеси осуществлялось в атмосфере аргона со скоростью 5°C/мин.

Продукты уплотнения изучали данным методом в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 20°C /мин.<sup>2</sup>.

## **2.7 Методика оценки морфологии поверхности образцов исходных и отработанных катализаторов**

Морфология поверхности исходных и отработанных алюмосиликатных катализаторов была изучена методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Hitachi SU1510 (Japan) с детектором вторичных электронов в высоком вакууме. Съемку проводили с использованием

---

<sup>1</sup>Автор выражает благодарность аспиранту кафедры общей химии Смальченко Д.Е. за помощь в проведении анализа.

<sup>2</sup>Автор выражает благодарность Центру коллективного пользования "Технологии и Материалы НИУ "БелГУ" за помощь в проведении анализа.

<sup>3</sup>Автор выражает благодарность аспирантке кафедры общей химии Михайлюковой М.О. за помощь в проведении анализа.

вольфрамового катода. Ускоряющее напряжение электронной пушки - 15кВ, ток эмиссии - 94 мкА. Увеличение изображения составляло до 2000 раз<sup>3</sup>.

На рисунке 2.2 представлены типичные микрофотографии СЭМ образцов алюмосиликатов, которые свидетельствуют о широком распределении частиц по размерам, а также подтверждают аморфный характер образцов.

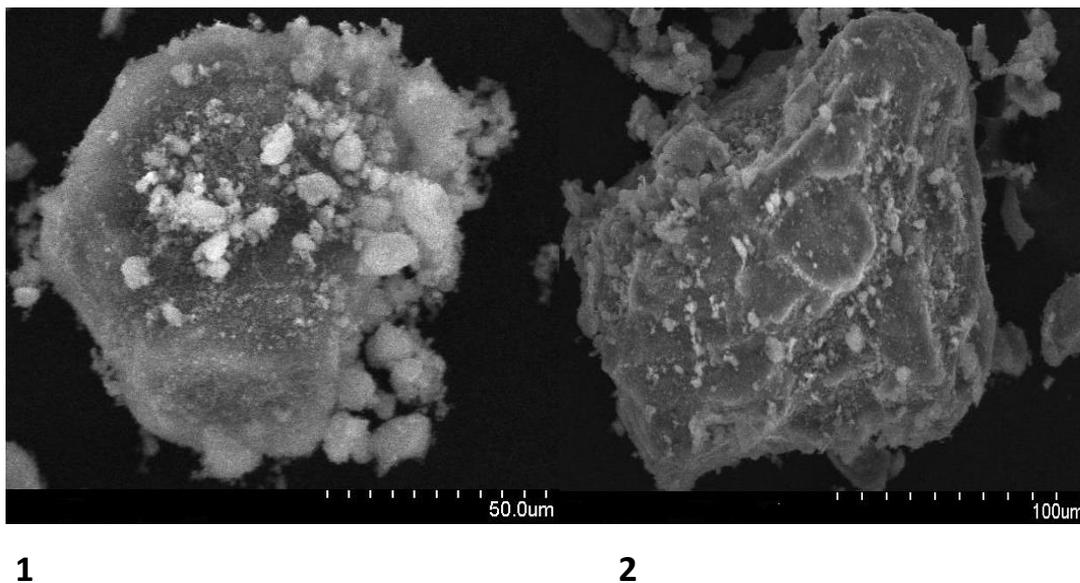


Рис. 2.2. Микрофотографии СЭМ образцов алюмосиликатов: 1-АС(1,6), 2-АС(12,0)

## **2.8 Методика определения кислотно-основных свойств алюмосиликатов**

Кислотность поверхности алюмосиликатов изучали индикаторным методом Гамета, который основан на визуальной оценке изменения окраски индикаторов. В основе метода лежит адсорбция одноосновных индикаторов на поверхности твердых веществ из водной среды. Набор используемых реактивов позволяет регистрировать кислотные центры, находился в диапазоне  $pK_A$  0,80 – 8,80. Их характеристики приведены в таблице 2.2.

Определение проводили следующим образом. 0,01 г порошка катализатора помещали в пробирку, добавляли 1,5 мл раствора индикатора,

перемешивали и оставляли на час. По истечении времени фиксировали изменение окраски индикатора в растворе и на поверхности алюмосиликата.

Таблица 2.2.

Индикаторы, используемые для оценки кислотных свойств образцов

Название индикатора	pK <sub>a</sub>	Способ приготовления	Концентрация с учетом разбавления, мг/мл
Кристаллический фиолетовый	+0,80	0,1 % водный раствор	0,005
Бриллиантовый зеленый	+1,30	0,1 % водный раствор	0,005
Фуксин	+2,10	0,1% спиртовой раствор	0,005
Метиловый оранжевый	+3,46	0,1 % водный раствор	0,007
Бромфеноловый синий	+4,10	0,1% раствор в 20% спирте	0,001
Метиловый красный	+5,00	0,1% раствор в 60% спирте	0,008
Бромкрезоловый пурпур	+6,40	0,1% раствор в 20% спирте	0,026
Феноловый красный	+8,00	0,1% раствор в 20% спирте	0,004
Тимоловый синий	+8,80	0,1% раствор в 20% спирте	0,005

## 2.9 Методика определения октанового числа жидких продуктов деструкции полипропилена

Экспресс-анализ жидких продуктов деструкции проводили на приборе «Октан-И». Принцип работы октанометра основан на измерении диэлектрической проницаемости топлива и последующем определении октанового числа по предварительно заданной в приборе калибровке. Для калибровки прибора «Октан-И» используют от 1 до 4 контрольных топлив (бензина) с октановыми числами, измеренными по ГОСТ 8226-2015 в диапазоне 70-98 по исследовательскому методу. Калибровку проводили по моторным топливам АИ-92 и АИ-95.

Данный прибор требует не менее 20 миллилитров исследуемой жидкости, однако собрать такое количество продуктов в условиях микропоточной каталитической установки чрезвычайно затруднительно. В связи с этим для оценки свойств жидких продуктов деструкции использовали метод добавок.

В химический стакан помещали заданный объем бензина марки АИ-92 и производили измерение октанового числа. К исходной пробе добавляли рассчитанные объемы жидких продуктов деструкции для последовательного достижения соотношений компонентов в смеси бензин : жидкие продукты деструкции 30:1; 30:2 ; 30:3 и в каждом случае проводили измерение октанового числа при помощи октанометра.

### 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Как показал анализ литературы, решением проблемы каталитического превращения полиолефинов занимаются ведущие ученые различных стран. На кафедре общей химии были разработаны методики термической деструкции полиэтилена в нефтеподобный набор углеводородов с использованием катализаторов различной природы. В рамках данной работы поведено изучение особенностей термокаталитического превращения полипропилена с применением данных методик. Одной из основных задач являлась оценка каталитической активности синтетических аморфных алюмосиликатов различного состава и выявление факторов, влияющих на степень превращения полипропилена в процессе термокаталитического разложения.

Известно, что концентрация и сила кислотных центров, определяющие активность катализаторов, зависит от состава, а именно, содержания алюминия в образце. В связи с этим в данной работе были исследованы алюмосиликатные катализаторы (АС) одинаковой структуры с различным содержанием алюминия (% масс.) АС(1,6), АС(2,4), АС(8,1), АС(12,0), АС(12,9), а также гидрат оксида кремния АС(0). Основные характеристики катализатора приведены в таблице 2.1.

При проведении термической деструкции полипропилена жидкие продукты не образовывались. Были отмечены белые пары, которые конденсировались на стенках приемника. Это отвечает литературным данным, согласно которым при термическом разложении полипропилена образуются его олигомеры [41]. Дальнейшие эксперименты проводили в присутствии катализаторов. Данные по выходам жидких продуктов деструкции полипропилена представлены на диаграмме (рис.3.1).

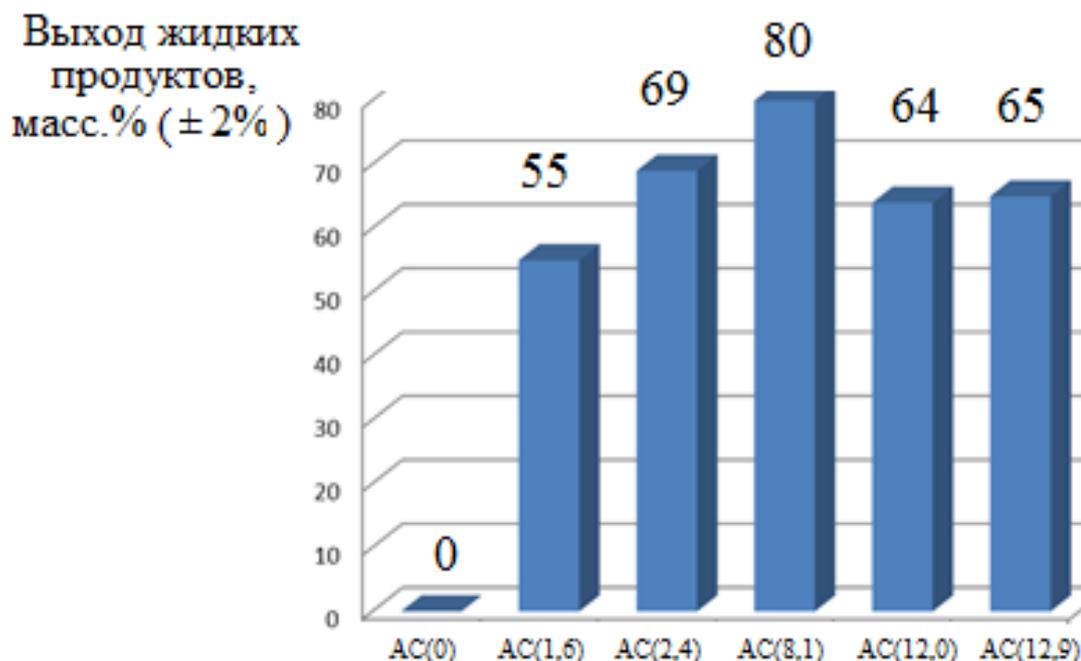


Рис. 3.1. Выход жидких продуктов деструкции полипропилена в зависимости от состава алюмосиликатного катализатора

Как и предполагалось, образец гидрата оксида кремния не является активным. Для алюмосиликатных катализаторов можно наблюдать увеличение выхода целевых продуктов с возрастанием содержания алюминия до некоторого предела. Максимальное количество жидкой фракции было получено в присутствии образца AC(8,1). Дальнейшее повышение количества алюминия в составе катализаторов приводит к снижению выхода жидких продуктов.

Как отмечалось выше, активность катализаторов и направленность термокаталитического превращения в значительной степени зависит от наличия кислотных центров на поверхности и внутри пор катализатора [10]. В дальнейших экспериментах была выполнена оценка кислотно-основных свойств образцов индикаторным методом. Полученные результаты представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1.

Результаты определения кислотности катализаторов индикаторным методом

Название индикатора	K <sub>a</sub>	Изменение окраски индикатора на поверхности катализатора					
		Содержание алюминия в образце, масс.%					
		0	1,6	2,4	8,1	12,0	12,9
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	-	-	-	-	-	-

Установлено, что все исследуемые алюмосиликаты обладают кислотными центрами со значением рK<sub>a</sub> 3,46 - 5,00. Для образца гидрата оксида кремния данные центры не обнаружены.

Следует отметить, что исследуемые алюмосиликаты проявляют различную активность в деструкции полипропилена, обладая одинаковым набором кислотных центров в диапазоне значений рK<sub>a</sub> 3,46 - 5,00. По всей вероятности, способность алюмосиликатов превращать полипропилен в

жидкие углеводороды зависит не только от наличия кислотных центров определенной силы, но и от их количества и доступности.

Результаты, полученные для исследуемых смесей катализаторов с полипропиленом в условиях термического анализа, показали, что термокаталитическое превращение протекает в интервале температур 280 - 410°C (рис.3.2). Присутствие катализатора способствует значительному уменьшению максимальной температуры процесса. Например, для образца АС(12,0) снижение температуры каталитического превращения по сравнению с некаталитическим составило 160°C. Прямая зависимость снижения максимальной температуры деструкции полипропилена от увеличения содержания алюминия в образце катализатора (кислотности) в результате проведенных экспериментов не обнаружена. Результаты ТГА/ДСК для смеси полипропилен – катализатор приведены в приложении 1.

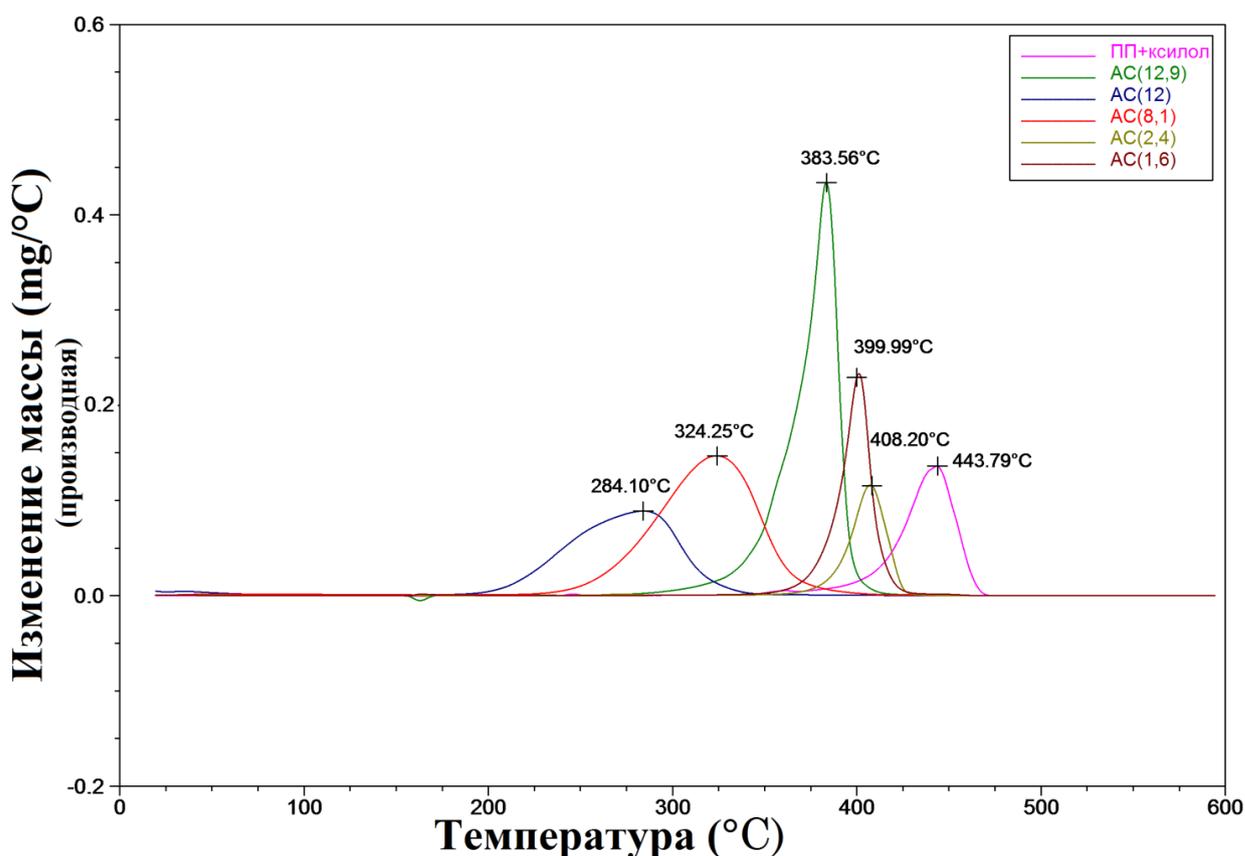


Рис. 3.2. Кривые скорости потери массы образцов смесей исследуемых катализаторов с полипропиленом

Полученные в процессе термокаталитической деструкции жидкие углеводороды анализировали методом газовой хроматографии с использованием градуировочных графиков по ряду n-алканов C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>. Данные анализа продуктов представлены в таблице 3.2. Хроматограммы образцов жидких продуктов деструкции полипропилена, полученных на исследуемых катализаторах приведены в приложении 2.

Таблица 3.2.

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

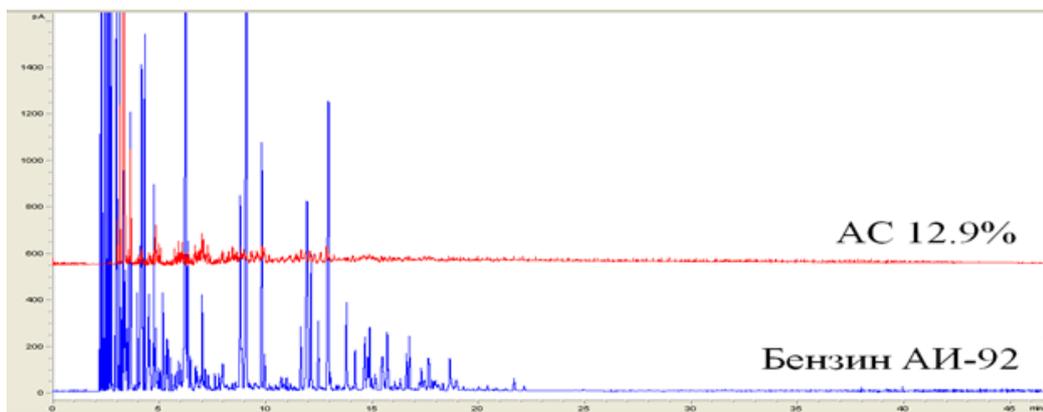
n-алкан	Содержание, мг/см <sup>3</sup>				
	АС (1,6)	АС (2,4)	АС (8,1)	АС (12)	АС (12,9)
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	4,6	-	-	-	0,9
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-	-	-	-	-
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0,28	-	-	-	6,9
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	3,0	2,0	3,5	0,8	6,6
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	-	0,9	0,9	0,9	3,7
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	4,4	1,3	1,3	1,6	4,1
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	5,2	3,0	3,0	1,9	-
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	-	1,8	-	1,7	-
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	3,4	-	-	-	-
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	8,6	-	-	-	-
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0,4	-	-	-	-
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	-	-	-	-	-
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	4,6	-	-	-	-
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	-	-	-	-	-
C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	4,2	-	-	-	-

Из полученных данных следует, что насыщенные углеводороды были идентифицированы во всех исследуемых пробах. Согласно результатам анализа, содержание алюминия в образце катализатора в значительной степени влияет на состав продуктов деструкции. Известно, что увеличение количества кислотных центров способствует протеканию вторичных реакций на поверхности катализатора, что приводит к образованию более легких

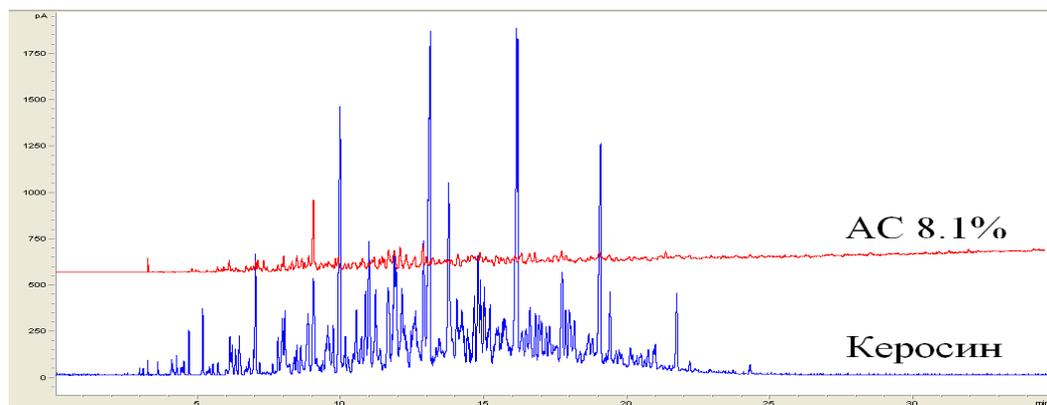
углеводородов различного строения [19]. Для образца АС(1,6) алканы представлены практически всеми линейными гомологами исследуемого ряда. В случае АС(12,9) идентифицированы легкие углеводороды состава  $C_5-C_{10}$ .

Поскольку в рамках настоящей работы определить полностью состав продуктов не представлялось возможным, для оценки их свойств были дополнительно проведены анализы методом наложения хроматограмм и методом добавок.

Методом наложения хроматограмм была выполнена оценка соответствия продуктов деструкции определенному виду топлива. В предварительных экспериментах был выполнен хроматографический анализ бензина АИ-92, керосина и дизельного топлива (приложение 2). Примеры хроматограмм представлены на рисунке 3.3 и приложении 3.



1



2

Рис.3.3. Качественная оценка жидких продуктов деструкции для образцов:

1 - АС (12,9); 2 - АС (8,1)

Установлено, что образец АС (1,6) и АС (12,9) способны превращать полипропилен в набор углеводов, соответствующий бензиновой фракции. Для остальных образцов качественный состав был ближе к составу керосина.

Для оценки свойств жидких продуктов деструкции полипропилена также был использован метод добавок с применением октанометра. Методика экспресс-анализа подробно описана в разделе 2.9. Для анализа были выбраны целевые продукты, полученные с использованием наиболее активного образца алюмосиликатного катализатора АС (8,1). На рисунке 3.4 представлено изменение октанового числа исходного АИ-92 в результате добавки определенного количества продуктов деструкции.

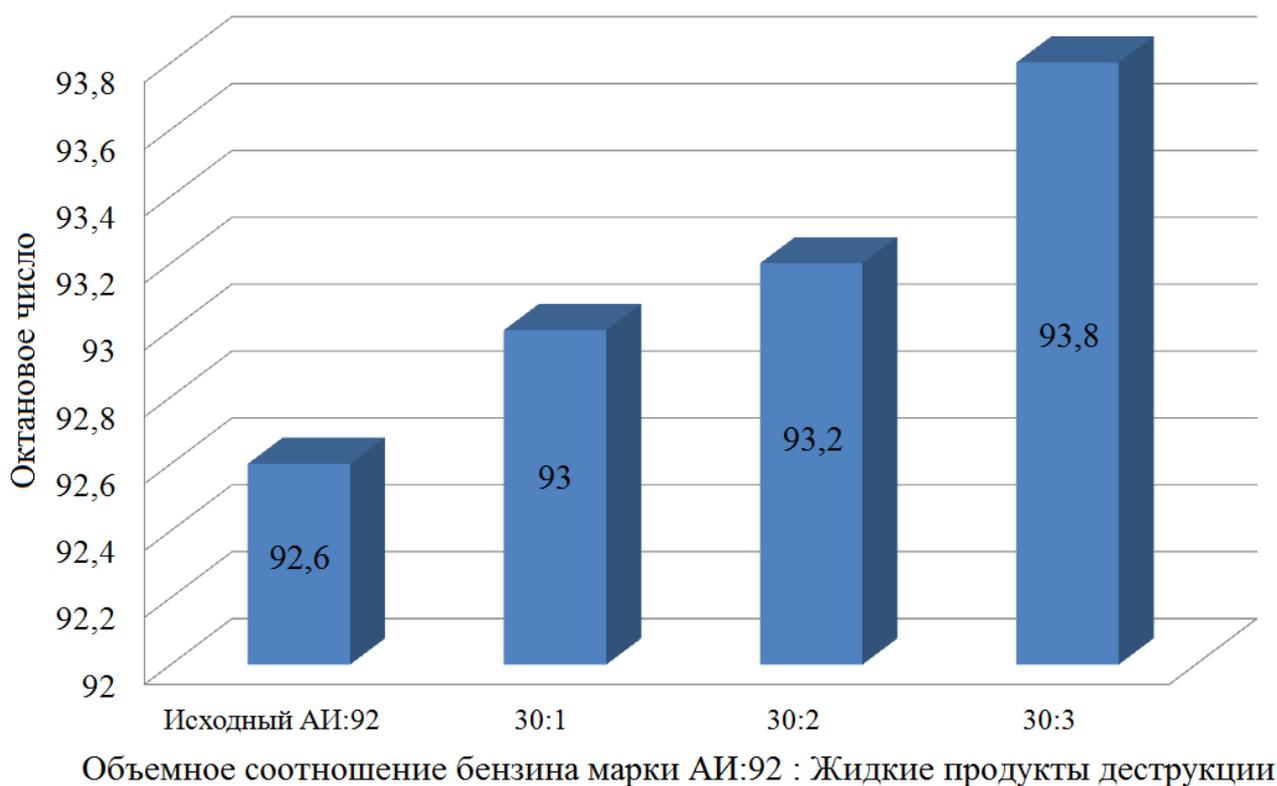


Рис. 3.4. Результаты измерений октанового числа смеси бензина марки АИ-92 и продуктов деструкции, полученных в присутствии катализатора АС(8,1)

Можно видеть, что добавки продуктов деструкции, даже в небольших количествах, повышают качество смеси с точки зрения топливных характеристик.

Результаты анализа методом наложения хроматограмм и методом добавок позволяют утверждать, что продукты термокаталитического превращения полипропилена на исследуемых катализаторах возможно применять как добавки к моторным топливам с целью повышения октанового числа.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение твердых продуктов деструкции (продуктов уплотнения), которые образуются на поверхности отработанного катализатора.

На рисунке 3.5 представлены типичные микрофотографии СЭМ алюмосиликатов, покрытых слоем ПУ. Результаты анализа сканирующей электронной микроскопии подтверждают аморфный характер продуктов уплотнения на поверхности катализаторов.

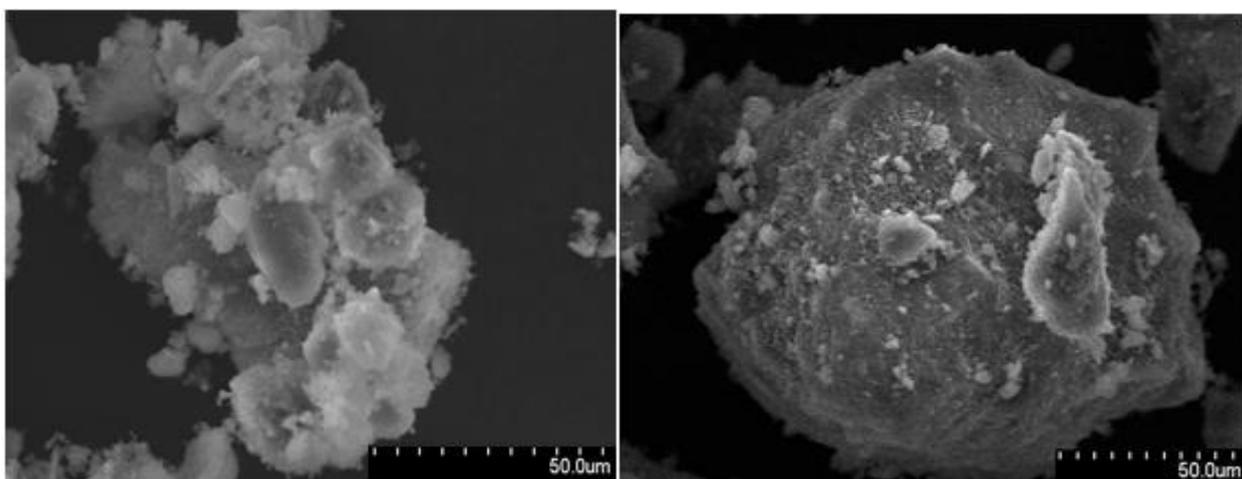


Рис. 3.5. Микрофотографии СЭМ образцов алюмосиликатов, покрытых слоем ПУ: 1 -АС(8,1), 2 - АС(12,9).

Данные термоанализа показали, что процесс окисления ПУ на поверхности исследуемых катализаторов протекает в интервале температур 500 – 700 °С. В качестве примера на рисунке 3.6 представлены кривые

ТГА/ДСК для отработанного образца АС(8,1). Остальные результаты приведены в приложении 4.

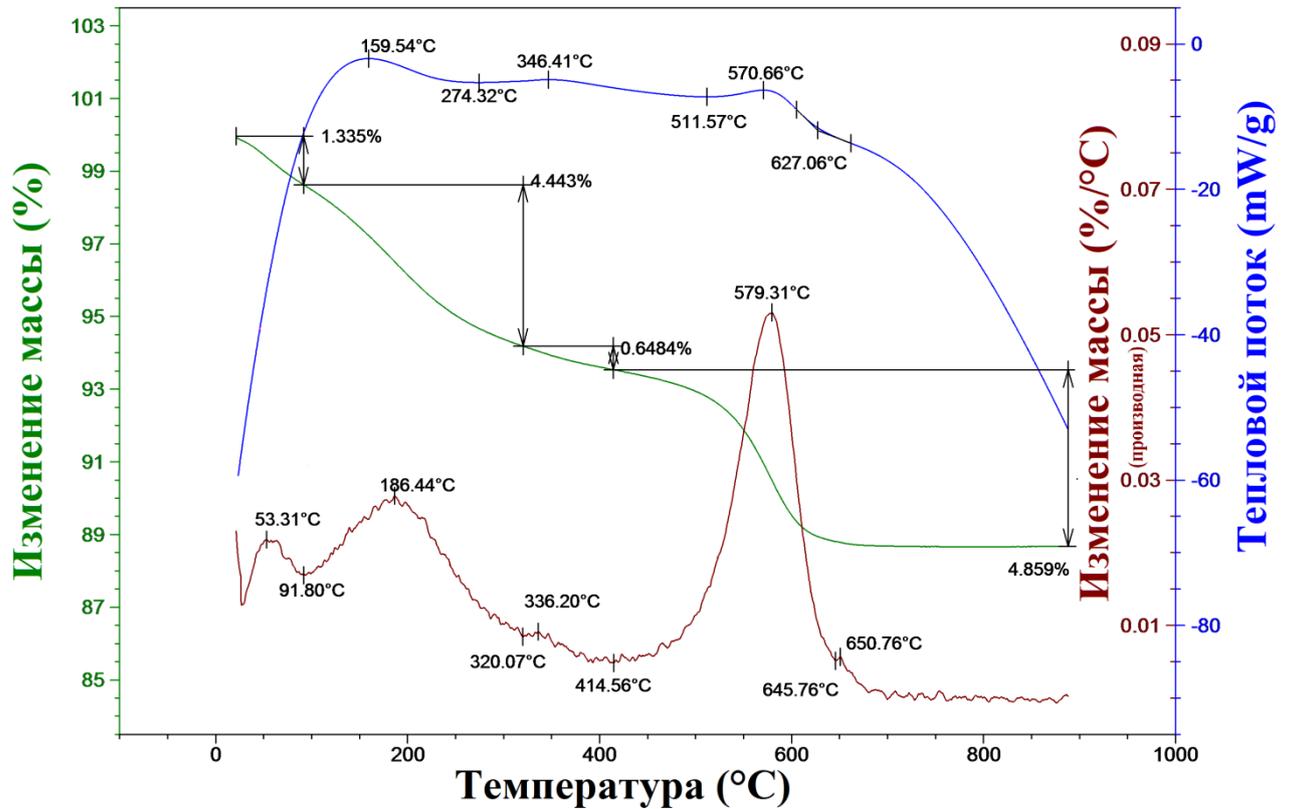


Рис. 3.6. Кривые ТГА/ДСК для отработанного образца АС(8,1)

Значения максимальной температуры окисления практически одинаковы для всех образцов, что может быть связано со сходным составом ПУ (табл.3.3.).

Таблица 3.3.

Данные ТГА/ДТА для образцов катализаторов, покрытых слоем ПУ

Образец АС	АС(1,6)	АС(2,4)	АС(8,1)	АС(12,0)	АС(12,9)
$T_{\max}$ , °C	584	583	579	572	572
Потеря массы образца, % масс.	4,1	1,7	4,9	7,2	7,8

Стоит отметить некоторую зависимость увеличения потери массы с ростом содержания алюминия в образце алюмосиликата. Для АС(2,4) наблюдается минимальное количество ПУ. По данным таблицы 2.1 этот

образец обладает наименьшей удельной поверхностью, что препятствует протеканию вторичных реакций и образованию ПУ в результате термокаталитического превращения полипропилена.

## ВЫВОДЫ

1. Проведена оценка активности синтетических аморфных алюмосиликатов различного состава в процессе деструкции полипропилена в жидкие углеводороды. Максимальное количество жидких углеводородов 80% масс. получено с использованием образца АС(8,1).

2. Исследуемые алюмосиликаты проявляют различную активность в деструкции полипропилена, обладая одинаковым набором кислотных центров в диапазоне значений рКа 3,46 - 5,00. Способность алюмосиликатов превращать полипропилен в жидкие углеводороды зависит не только от наличия кислотных центров определенной силы, но и от их количества и доступности.

3. Установлено, что присутствие катализатора способствует снижению максимальной температуры термической деструкции исследуемого полимера. Для образца АС(12,0) снижение температуры каталитического превращения по сравнению с некаталитическим составило 160°C.

4. Различное количество алюминия в составе алюмосиликатов влияет на состав жидких продуктов. Для образца АС(1,6) алканы представлены практически всеми линейными гомологами исследуемого ряда. В случае АС(12,9) идентифицированы легкие углеводороды состава C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>.

5. Показано, что жидкие продукты деструкции возможно использовать в качестве добавок к моторным топливам для повышения октанового числа.

6. Выполнен комплексный анализ продуктов уплотнения методами СЭМ, ТГА/ДСК.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Kagayama M., Igarashi M., Fukada J., Kunii D. Recycling // ACS Symp Ser. 1990. V 130. P. 527–531.
2. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров / Пер. с англ. под ред. С.Р. Рафикова. М.: Мир, 1967. 328 с.
3. Брык М.Г. Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1989. 191 с.
4. Serrano D., Aguado J., Escola J. Catalytic cracking of a polyolefin mixture over different acid solid catalysts // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2000. V. 39. P. 1177 – 1230.
5. Aguado J., et al. Catalytic conversion of polyolefins into liquid fuels over MCM-41: Comparison with ZSM-5 and amorphous  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  // Energy & Fuels. 1997. V. 11. P. 1225 – 1231.
6. Jiraroj D., et al. Catalytic cracking of polypropylene using aluminosilicate catalysts // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2016. V. 120. P. 529 – 539.
7. Luo G., Suto T., Yasu S., Kato K. Catalytic degradation of high density polyethylene and polypropylene into liquid fuel in a powder-particle fluidized bed // Polymer Degradation and Stability. 2000. V. 70. P. 97 – 102.
8. Vasile C., et al. Catalytic decomposition of polyolefins // Acta Polymerica. 1985. V.36. P. 543 – 549.
9. Zeyner O., Naime Asli S., Timur D. Recycling of polypropylene by catalytic cracking over acidic MCM-Like aluminosilicate catalysts // Recents progresen Genie des Procedes. 2007. V. 94. P. 1 – 8.
10. Obali Z., Asli Sezgi N., Timur D. Catalytic degradation of polypropylene over alumina loaded mesoporous catalysts // Chemical Engineering Journal. 2012. V. 207-208. P. 421 – 425.
11. Scott D., et al. Production of Liquid fuels from waste plastic // The Canadian Journal of Chemical Engineering. 1999. V. 77. P. 1021 – 1027.

12. Obali Z., Asli Sezgi N., Timur D. The synthesis and characterization of aluminum loaded SBA-type materials as catalyst for polypropylene degradation reaction // *Chemical Engineering Journal*. 2011. V. 176-177. P. 202 – 210.

13. Lin Y.-H, Yen H.-Y. Fluidised bed pyrolysis of polypropylene over cracking catalysts for producing hydrocarbons // *Polymer Degradation and Stability*. 2005. V. 89. P. 101 – 108.

14. Ribeiro A., Machado Júnior H. and Costa D. Kaolin and commercial FCC catalysts in the cracking of loads of polypropylene under refinery conditions // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2013. V. 30. P. 825 – 834.

15. Mohammad F.A., Mohammad N.S., Redhwi H. Study on the conversion of waste plastic/petroleum resid mixtures to transportation fuels // *Chemical Feedstock Recycling*. 2004. V. 6. P 27 – 34.

16. Lee K-H., Shin D-H. A comparative study of liquid product on non-catalytic and catalytic degradation of waste plastics using spent FCC catalyst // *Korean Journal Chemical*. 2006. V. 23. P 209 – 215.

17. Achilias D., Antonakou E., Roupakias C., Megalokonomos P., Lappas A. Recycling techniques of polyolefins from plastic waster // *Global Nest Journal*. 2008. V. 10. P. 114–122.

18. Lin Y.-H, Yang M.-H.. Chemical catalytic recycling of polypropylene over a spent FCC catalyst and various commercial cracking catalysts using TGA // *Thermochimica Acta*. 2008. V. 470. P. 52 – 59.

19. Onu P., et al. Thermal and catalytic decomposition of polyethylene and polypropylene // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1999. V. 49. P. 145 – 153.

20. Yizun Wang, et al. Influence of thermal treatment of HUSY on catalytic pyrolysis of polypropylene: An online photoionization mass spectrometric study // *Energy & fuels*. 2016. V. 10. P. 1 – 19.

21. Sakaki S., Shishesaz M., Roozbehani B. Catalytic degradation of mixed polypropylene, low and high density polyethylene into environmental friendly and

useful products // *Journal of Environmental Science and Engineering*. 2012. P. 728 – 732.

22. Sonawane Y., Shindikar M. and Khaladkar M. Use of Catalyst in Pyrolysis of Polypropylene Waste into Liquid Fuel // *International Research Journal of Environment Sciences*. 2015. V. 4(7). P. 24 – 27.

23. Valanciene E., Miknius L., Pedisius N. The influence of zeolite catalyst on kinetics and thermodynamics of polypropylene waste thermal degradation // *Therm Anal Calorim*. 2015. V. 10. P. 1 – 15.

24. Habyarimana J., et al. Synthesis of Hydrocarbon Fuel by Thermal Catalytic Cracking of Polypropylene // *International Journal of Scientific & Engineering Research*. 2017. P. 1 – 7.

25. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: «Академкнига». 2004. С. 258–266.

26. Kaixin L., et al. Investigation into the Catalytic Activity of Microporous and Mesoporous Catalysts in the Pyrolysis of Waste Polyethylene and Polypropylene Mixture // *Energies*. 2016. V. 9. P. 1–12.

27. Wang J.-L., Wang L.-L. Catalytic Pyrolysis of Municipal Plastic Waste to Fuel with Nickel-loaded Silica-alumina Catalysts // *Journal Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2009. V. 8. P. 23–31.

28. Serrano D. P., Aguado J., Escola J. M. Developing Advanced Catalysts for the Conversion of Polyolefinic Waste Plastics into Fuels and Chemicals // *ACS Catalysts*. 2012. V. 2(9). P. 1924–1941.

29. Serrano D. P., Aguado J., Escola J. M. Micro/Mesoporous zeolitic composites: Recent developments in synthesis and catalytic applications // *ACS Catalysts*. 2016. V. 6(12). P. 183.

30. Garcia R.A., Serrano D.P., Otero D. Catalytic cracking of HDPE over hybrid zeolitic-mesoporous materials // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2005. V. 74. P. 379–386.

31. Erawati E., Hamid H., Annisa A. I. Pyrolysis Process of Mixed Polypropylene (PP) and High-Density Polyethylene (HDPE) Waste with Natural Zeolite as Catalyst // *Molekul*. 2018. V. 13. P. 106–113.

32. Mochamad S., et al. Liquid and Gaseous Fuels from Waste Plastics by Sequential Pyrolysis and Catalytic Reforming Processes over Indonesian Natural Zeolite Catalysts // *Waste Technology*. 2014. V. 2(2). P. 44–51.

33. Achyut K. P., Singh R. K. Conversion of waste polypropylene to liquid fuel using acid-activated kaolin // *Waste Management & Research*. 2014. V. 32(10). P. 997–1004.

34. Muhammad A. U., Waqas A., Asif H. K., Ahmed N.. Experimental study of catalytic degradation of polypropylene by acid-activated clay and performance of Ni as a promoter // *Journal Energy Sources*. 2016. V. 38. P. 3618–3624.

35. Ferdianta S., Chandra W. P., Suryo P. Catalytic Pyrolysis of Waste Plastic Mixture // *Materials Science and Engineering*. 2018. V. 316. P. 1-8.

36. Ismail K. M., Imtiaz A., Hizbullah K. M., Ishaq R. K. Catalytic Performance of Metal Impregnated Carbon (Darco) in Conversion of Polypropylene and High-Density Polyethylene into Useful Products. *Journal Fullerenes*. 2015. V. 23. P. 627–639.

37. Qunxing K. S., Huang Y. C., Jianhua Y. Effect of  $ZnCl_2$ -activated biochar on catalytic pyrolysis of mixed waste plastics for producing aromatic-enriched oil // *Waste Management*. 2018. V. 81. P. 128–137.

38. Rachmadena D., Muhammad F., Muhammad S. Conversion of Polypropylene Plastic Waste Into Liquid Fuel with Catalytic Cracking Process Using  $Al_2O_3$  as Catalyst. 2018. V. 8. P. 694–700.

39. Mohamed A. Ibrahim H. and Motawie A.M. Thermal degradation of mixed plastic solid waste HDPE, LDPE, PP and PS // *ResearchGate*. 2018. P. 1–13.

40. 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.

41. Anene A.F., Fredriksen S.B., Saetre K.A., Tokheim L-A. Experimental study of thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste components // Sustainability. V.10. 2018. P. 1–12.

## Результаты ТГА/ДСК для смеси полипропилен – катализатор

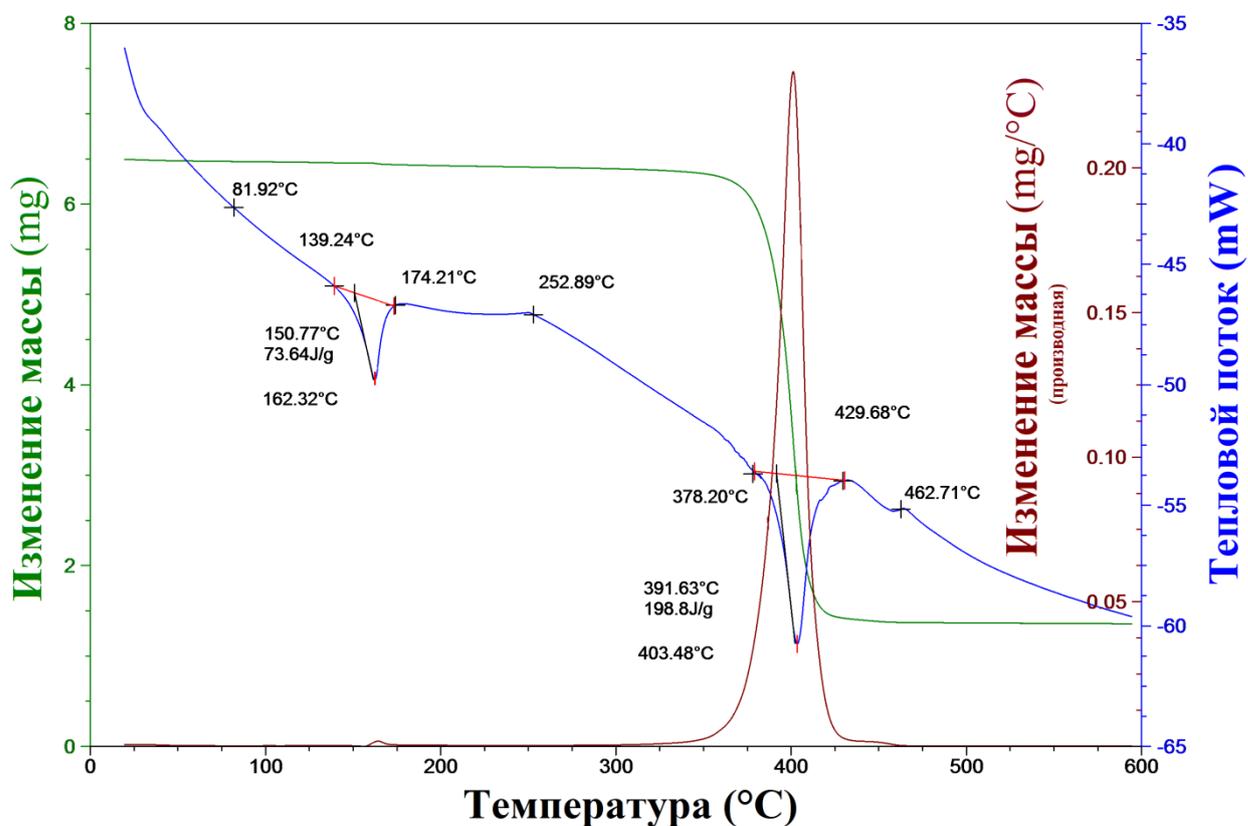


Рис. 1. Результаты ТГА/ДСК для смеси полипропилен – катализатор АС (1,6)

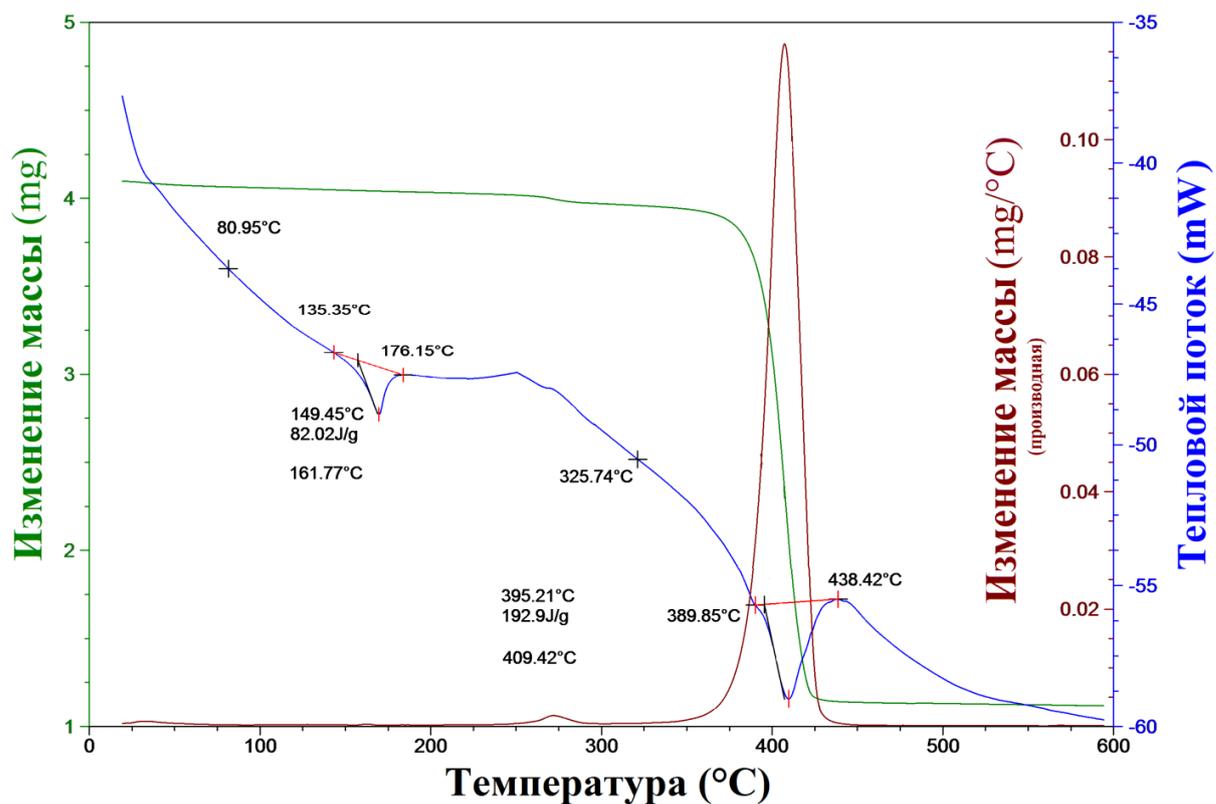


Рис. 2. Результаты ТГА/ДСК для смеси полипропилен – катализатор АС (2,4)

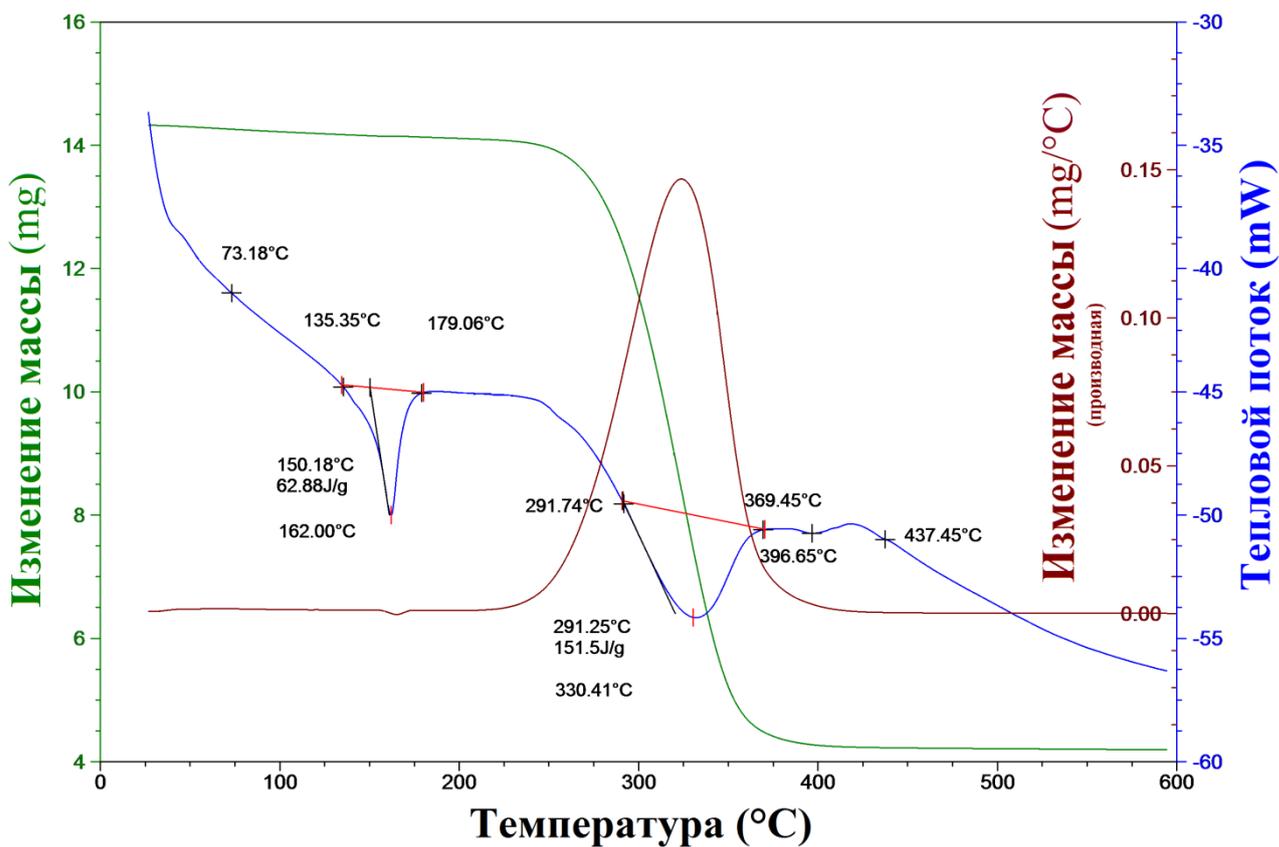


Рис. 3. Результаты ТГА/ДСК для смеси полипропилен – катализатор АС (8,1)

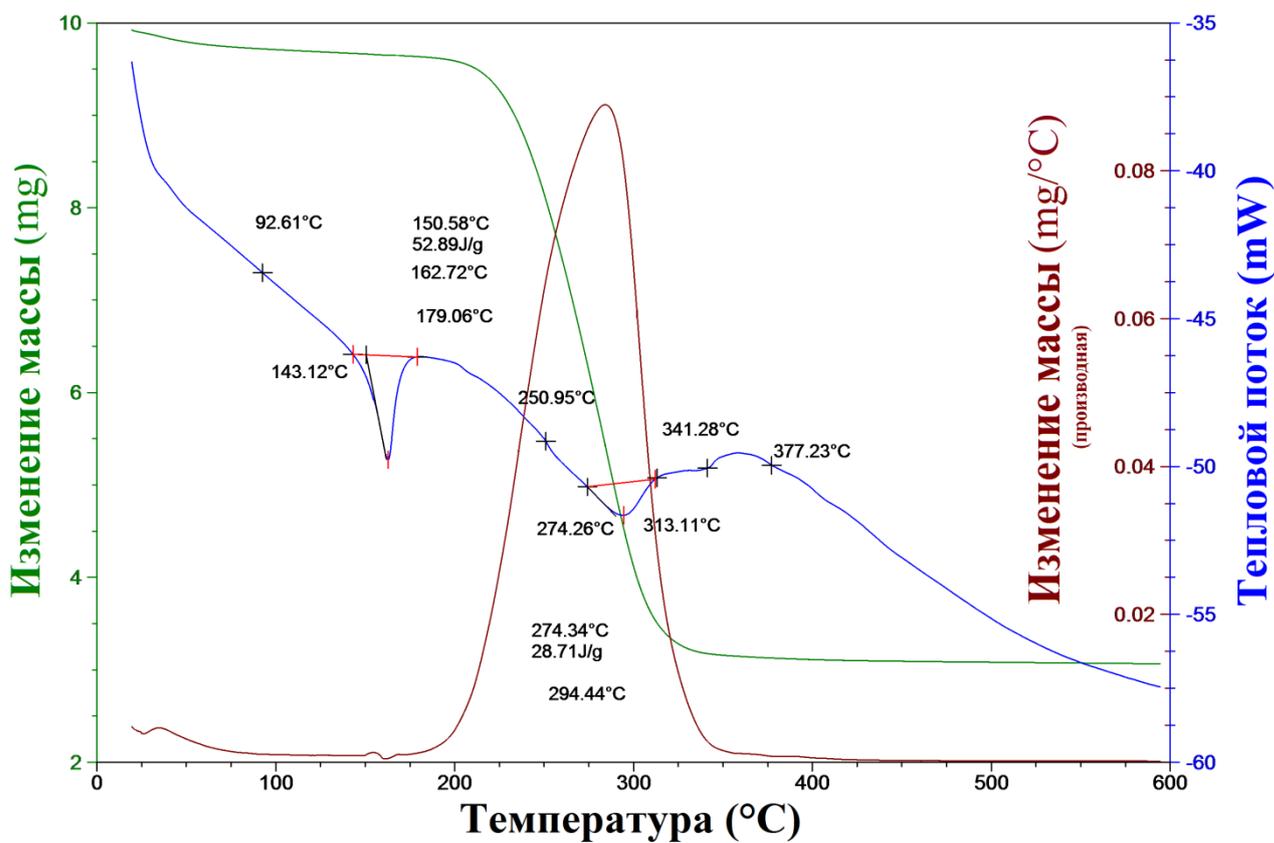


Рис. 4. Результаты ТГА/ДСК для смеси полипропилен – катализатор АС (12,0)

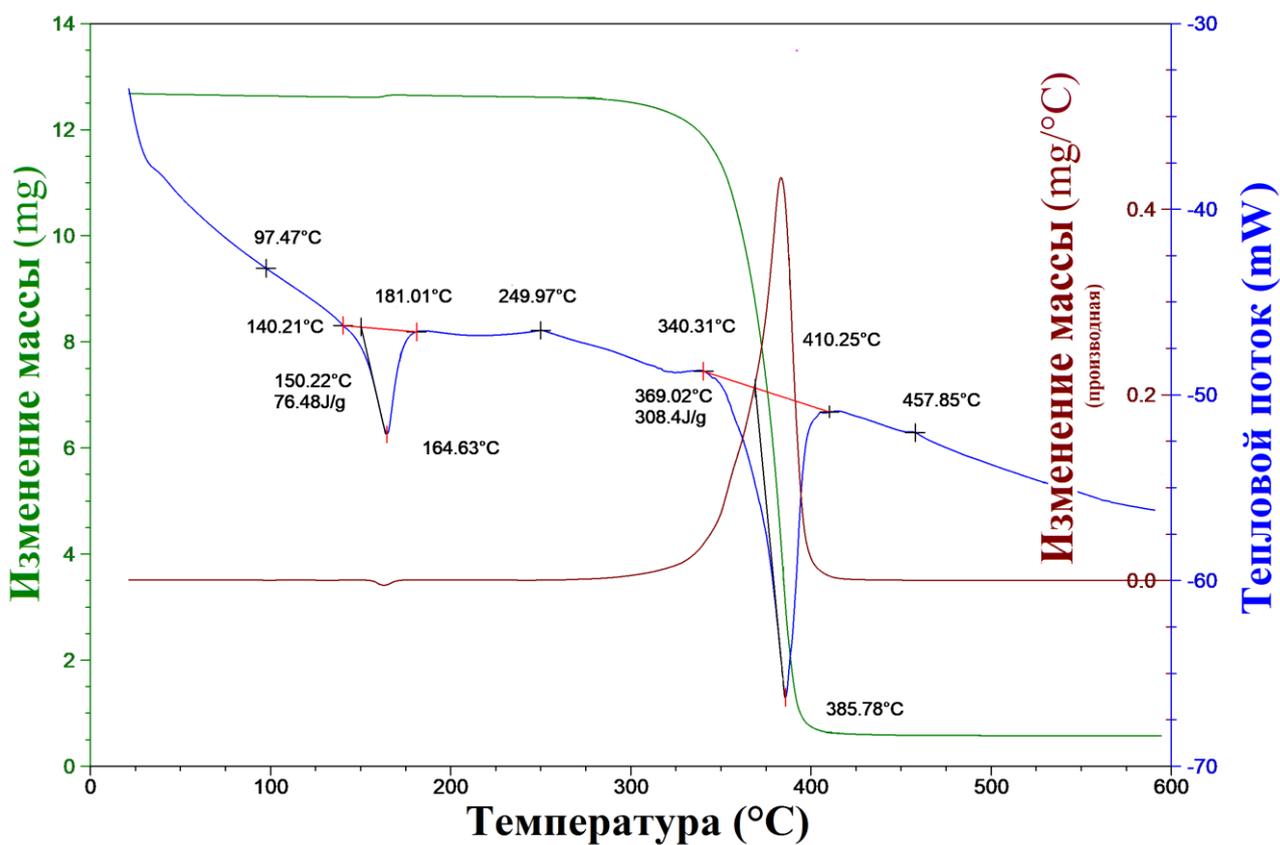


Рис. 5. Результаты ТГА/ДСК для смеси полипропилен – катализатор АС (12,9)

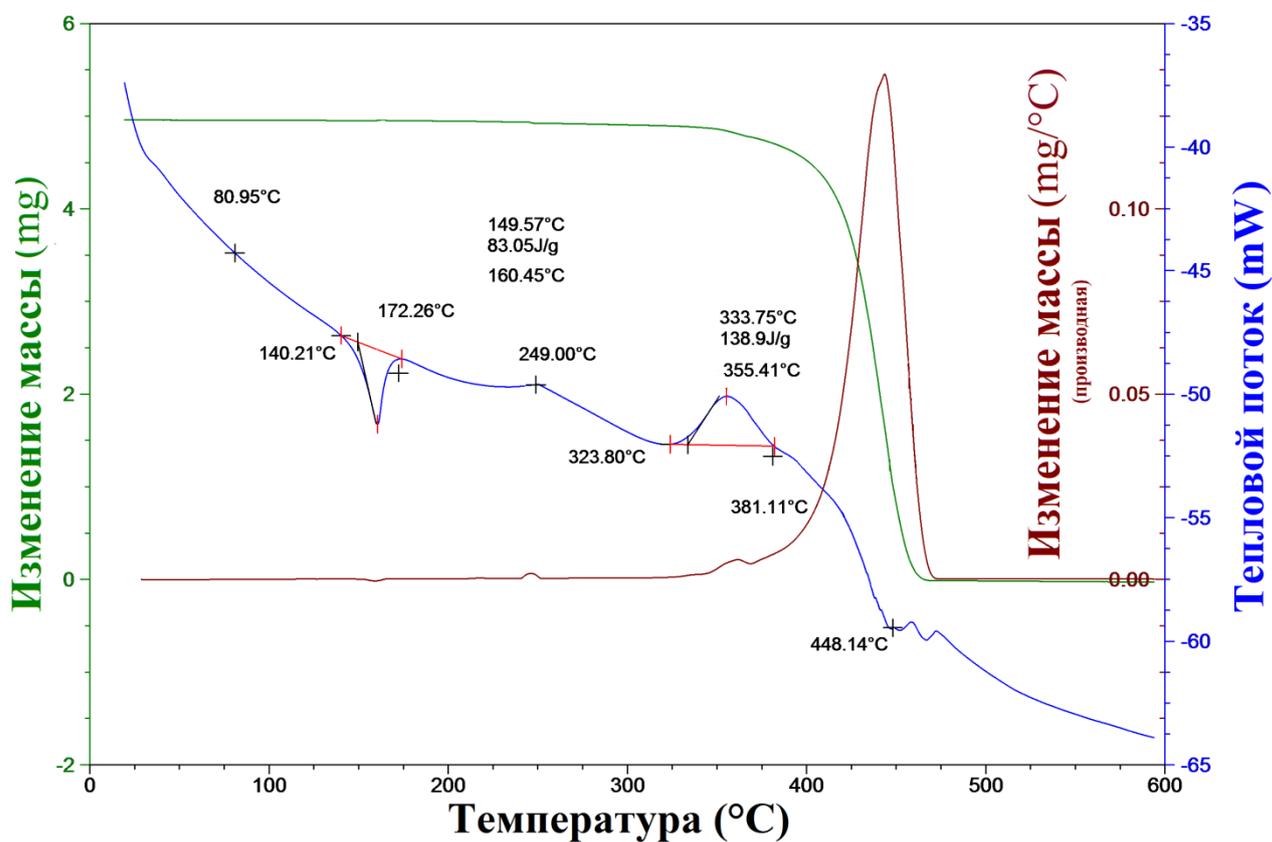


Рис. 6. Результаты ТГА/ДСК для смеси полипропилен – ксилол

**Хроматограммы образцов жидких продуктов деструкции  
полипропилена, полученных на исследуемых катализаторах**

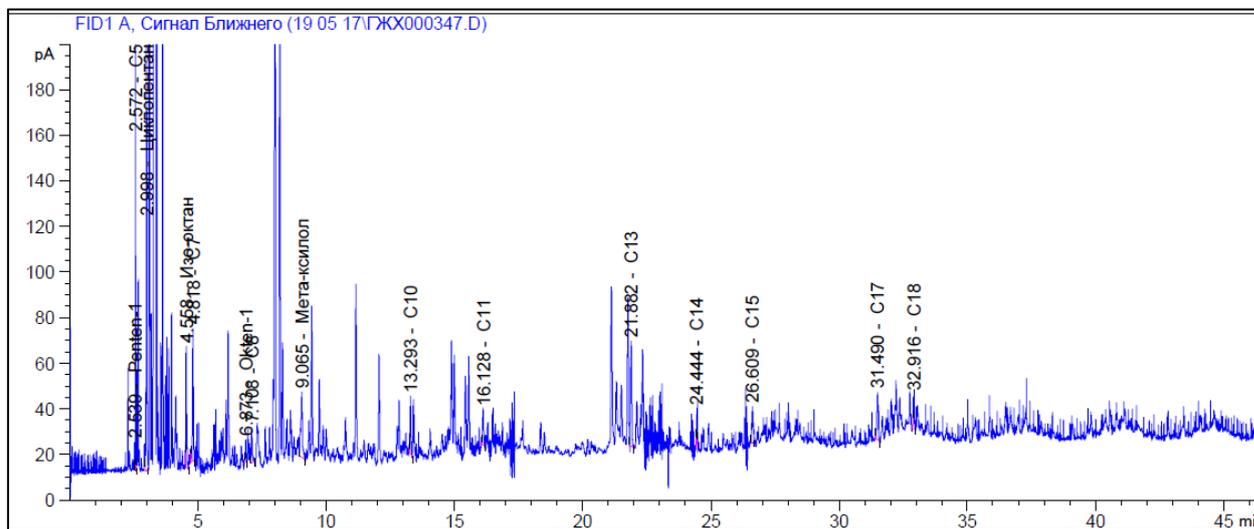


Рис. 1. Хроматограмма образца жидких продуктов деструкции полипропилена, полученных на катализаторе АС (1,6)

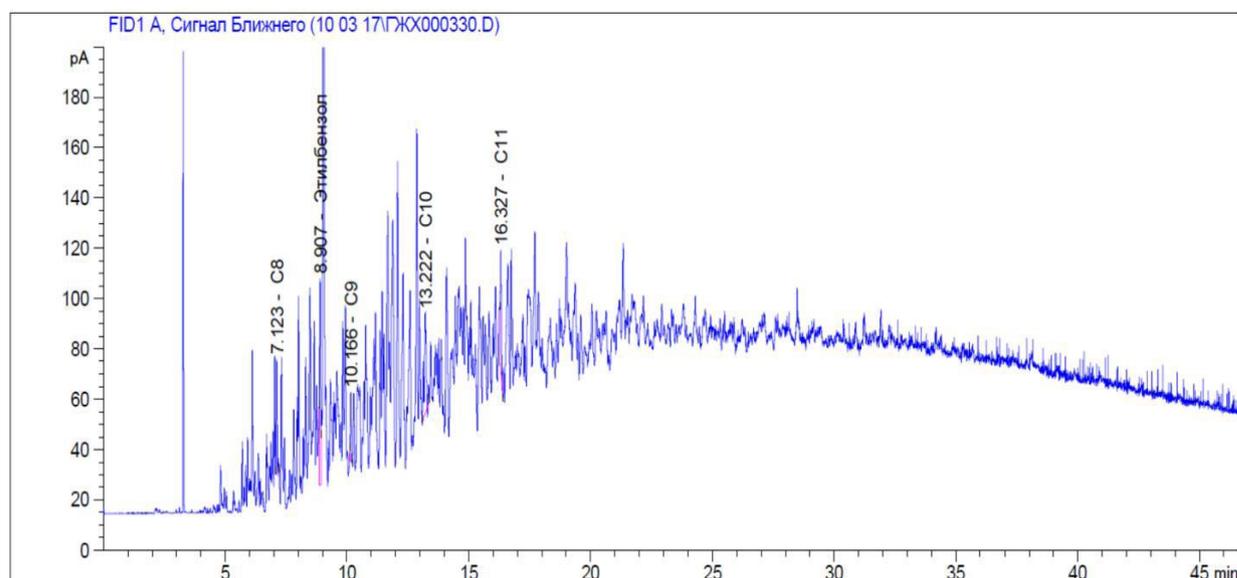


Рис. 2. Хроматограмма образца жидких продуктов деструкции полипропилена, полученных на катализаторе АС (2,4)

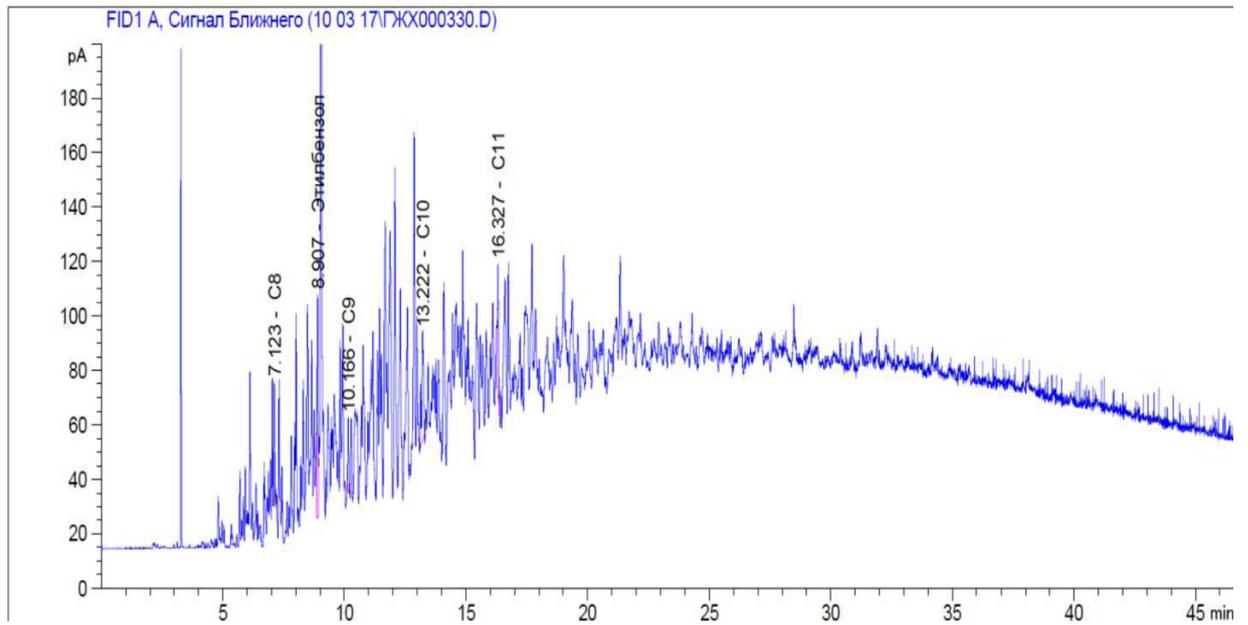


Рис. 3. Хроматограмма образца жидких продуктов деструкции полипропилена, полученных на катализаторе АС (8,1)

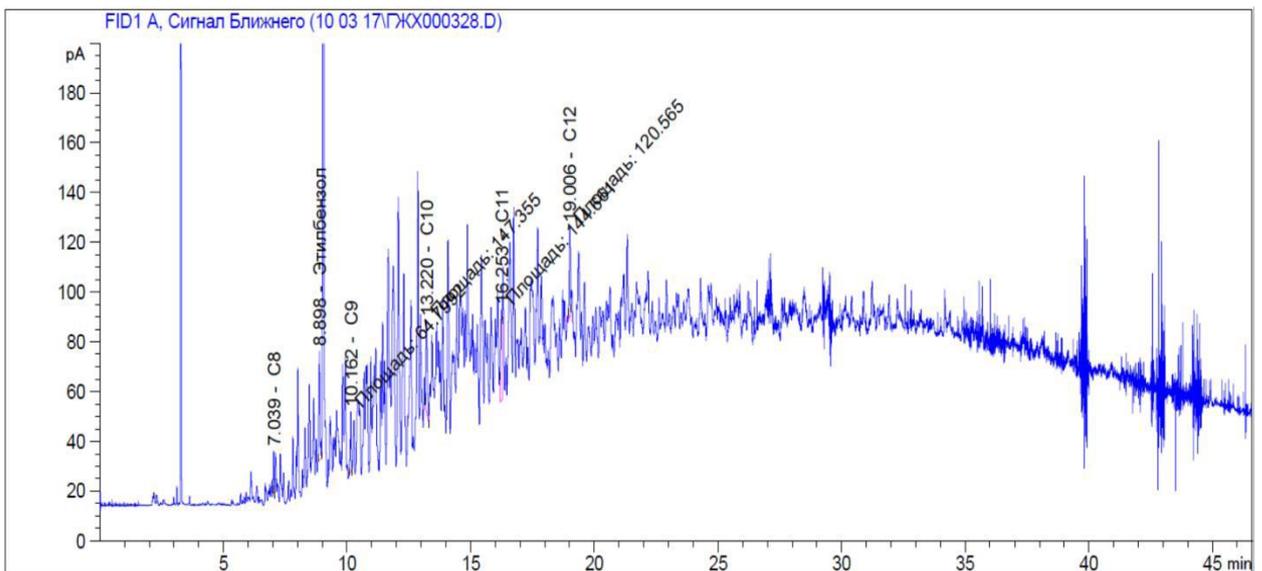


Рис. 4. Хроматограмма образца жидких продуктов деструкции полипропилена, полученных на катализаторе АС (12,0)



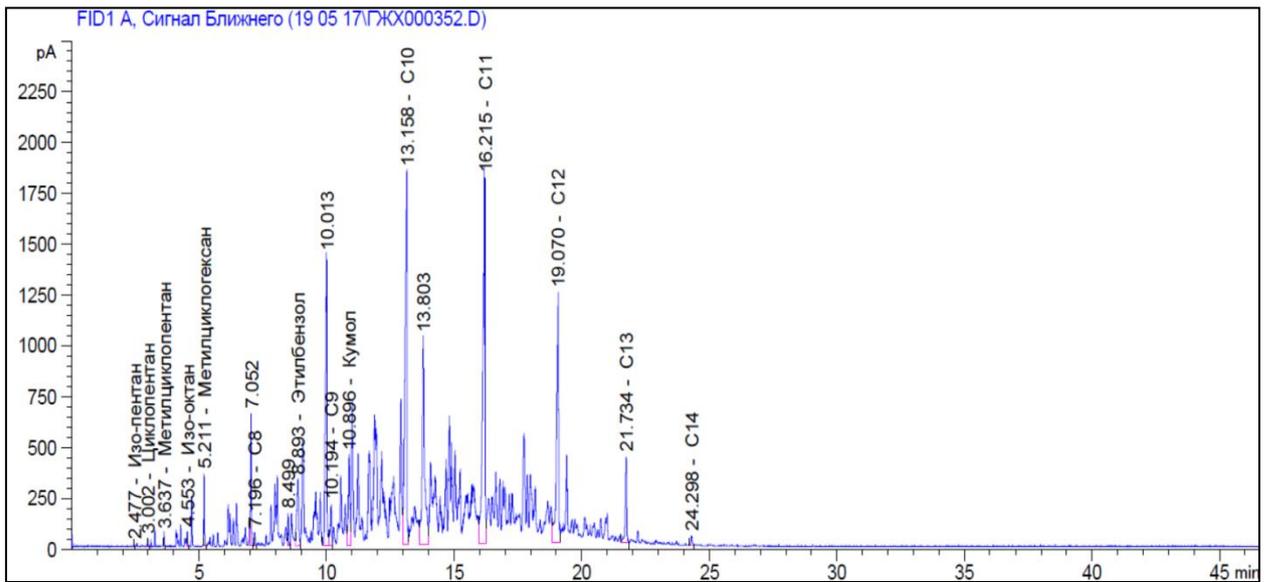


Рис. 7. Хроматограмма образца керосина

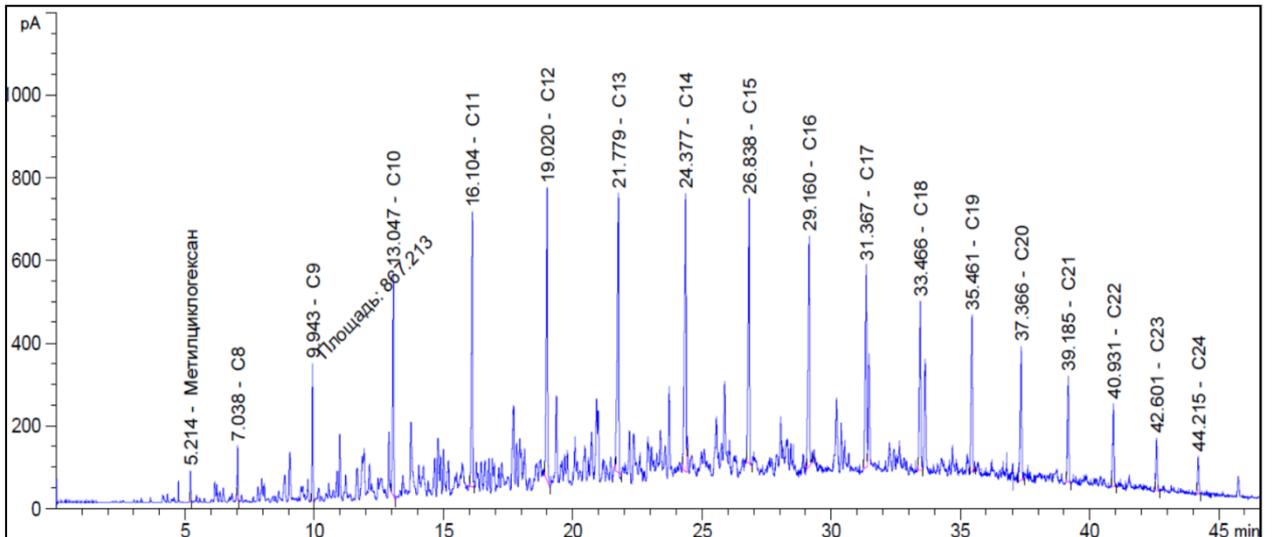


Рис. 8. Хроматограмма образца дизельного топлива

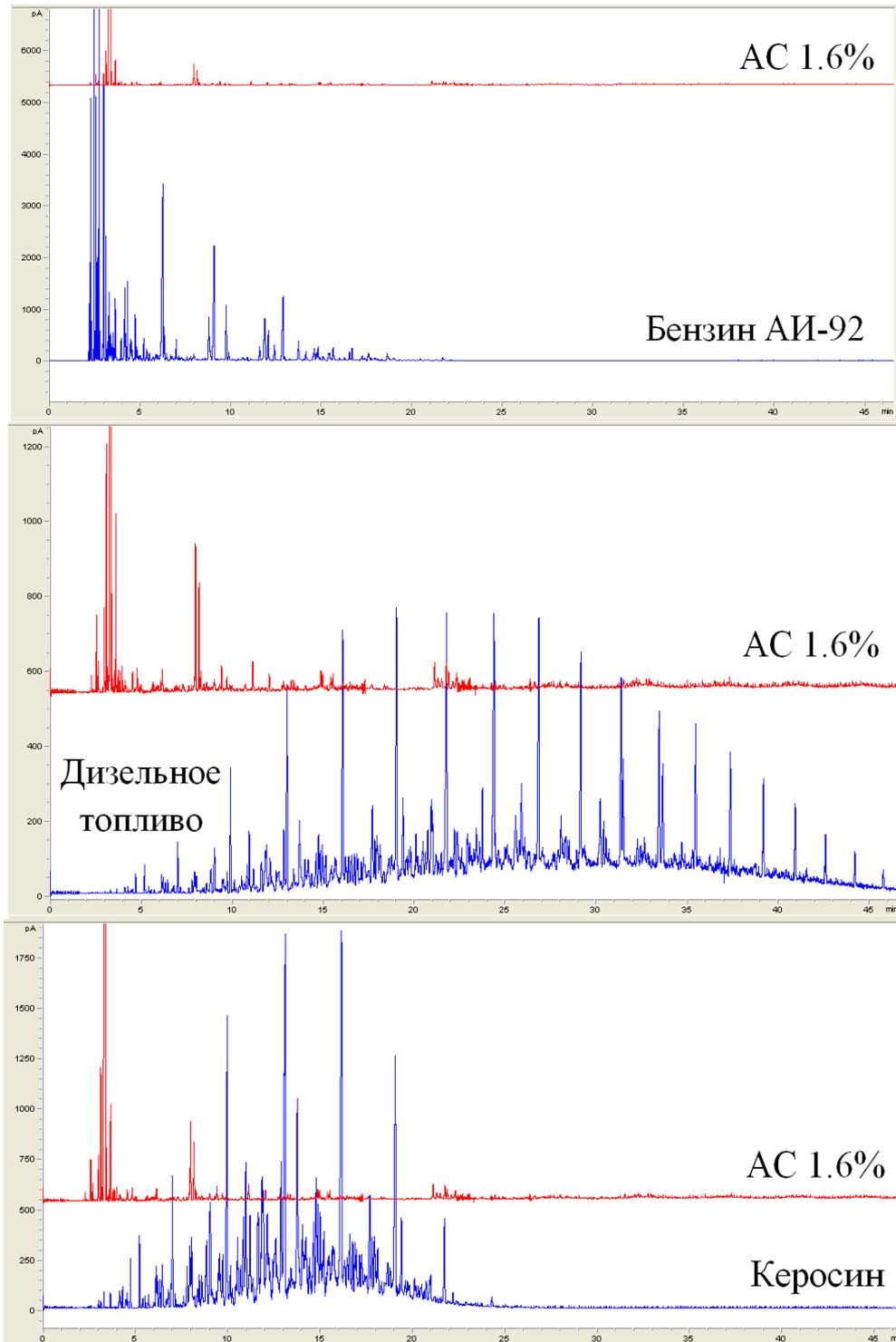
**Качественная оценка жидких продуктов деструкции**

Рис. 1. Качественная оценка жидких продуктов деструкции образца АС (1,6) методом наложения хроматограмм соответствующим видам топлива

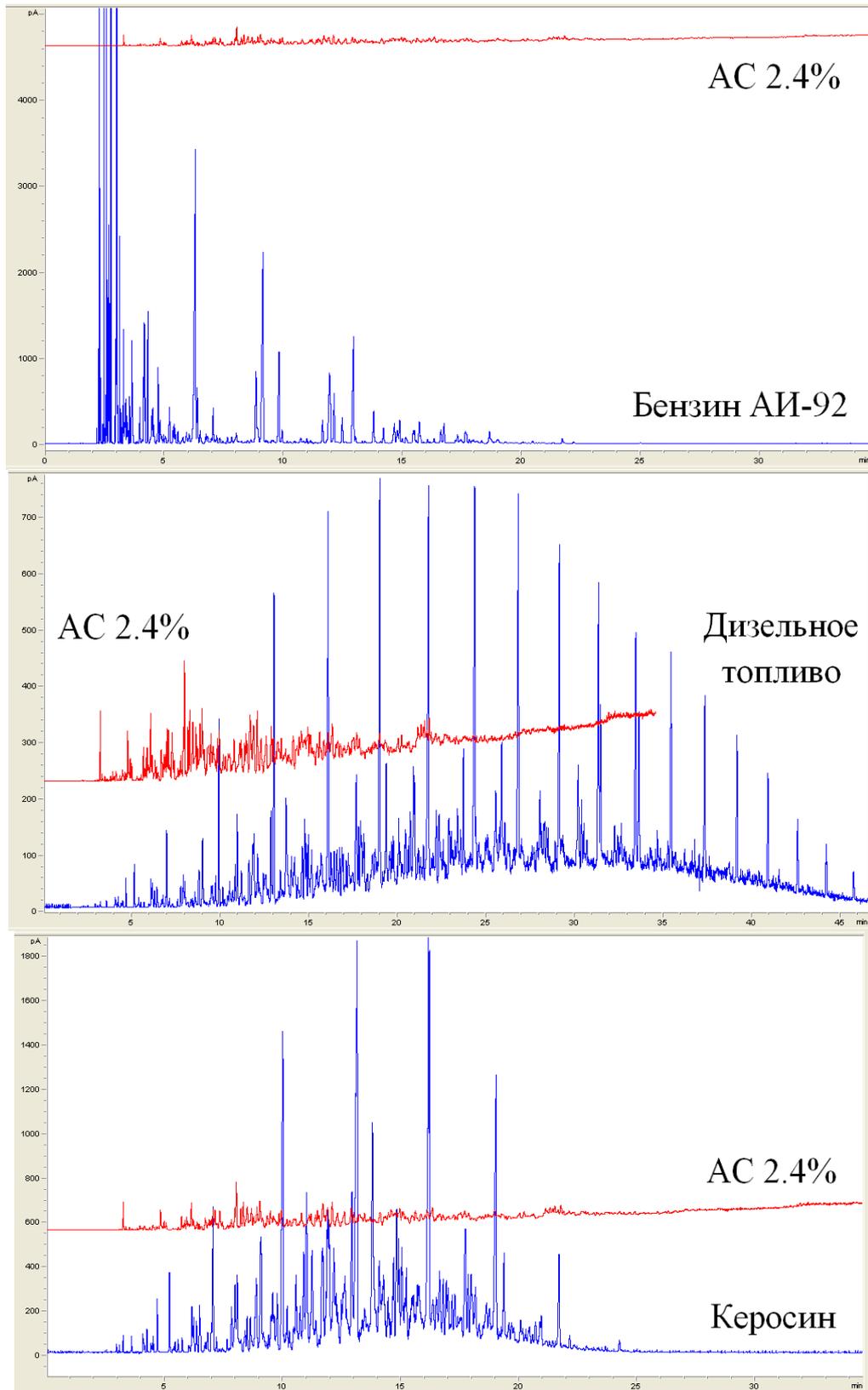


Рис. 2. Качественная оценка жидких продуктов деструкции образца АС (2,4) методом наложения хроматограмм соответствующим видам топлива

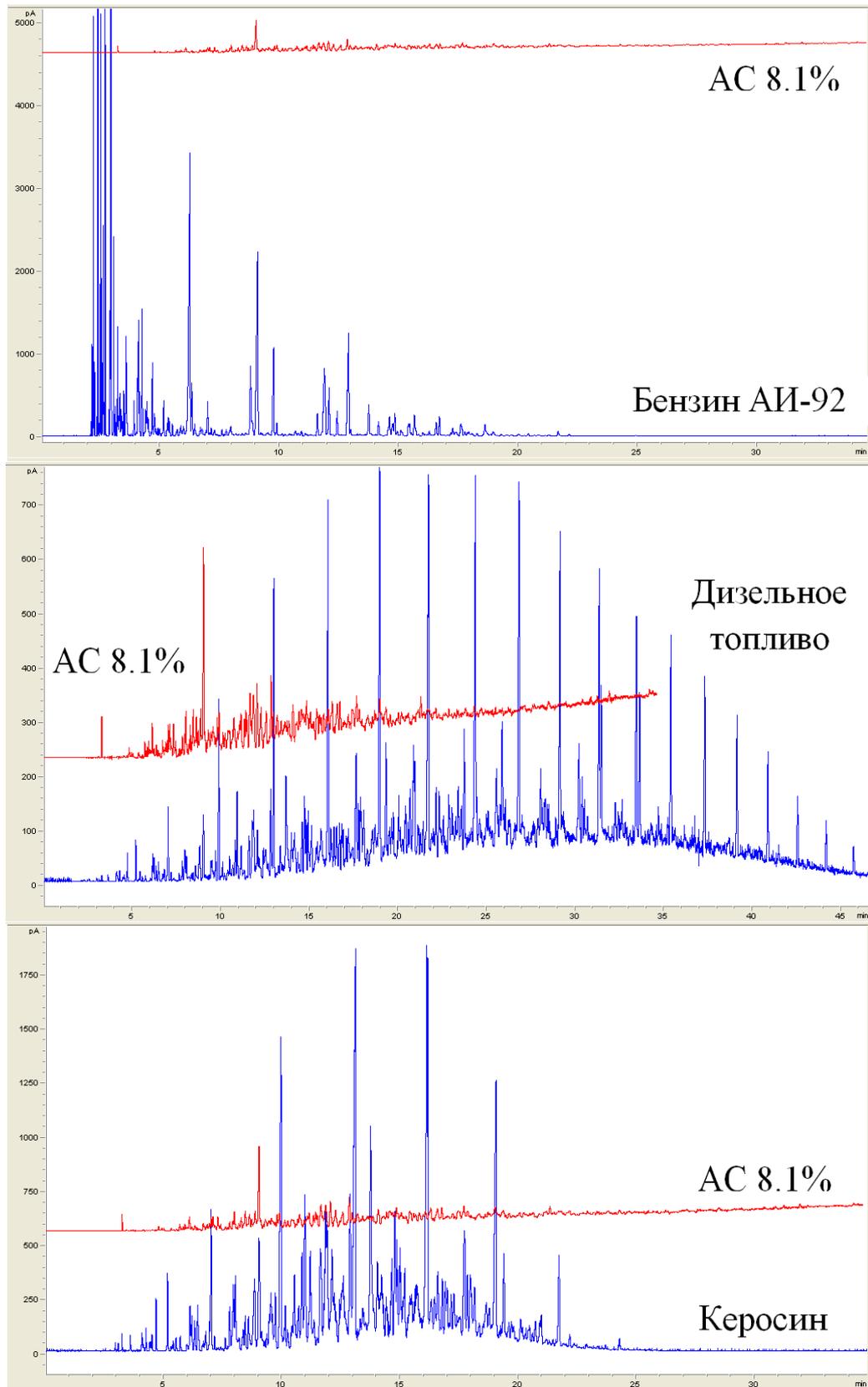


Рис. 3. Качественная оценка жидких продуктов деструкции образца АС (8,1) методом наложения хроматограмм соответствующим видам топлива

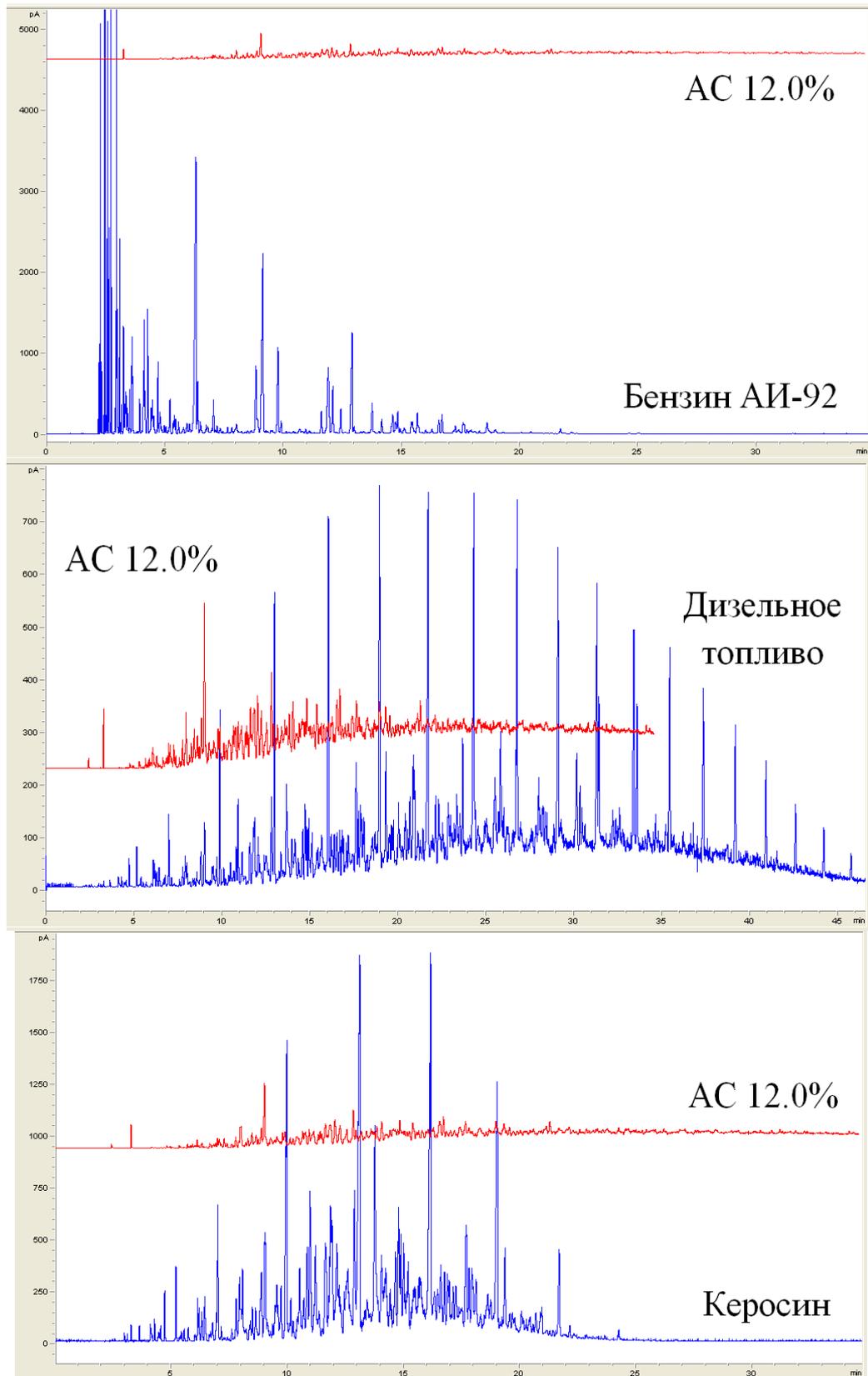


Рис. 4. Качественная оценка жидких продуктов деструкции образца АС (12,0) методом наложения хроматограмм соответствующим видам топлива

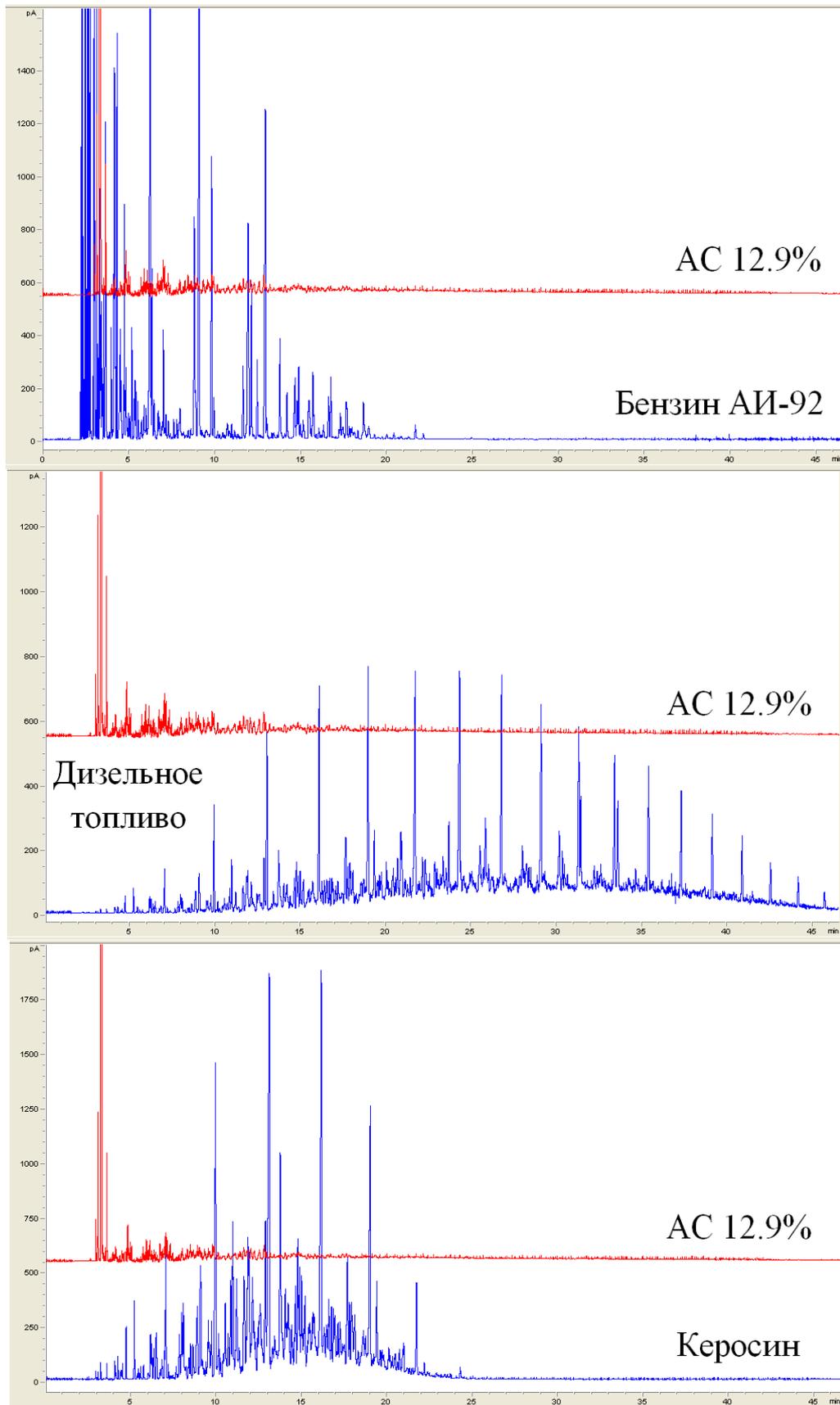


Рис. 5. Качественная оценка жидких продуктов деструкции образца АС (12,9) методом наложения хроматограмм соответствующим видам топлива

### Результаты ТГА/ДСК для продуктов уплотнения

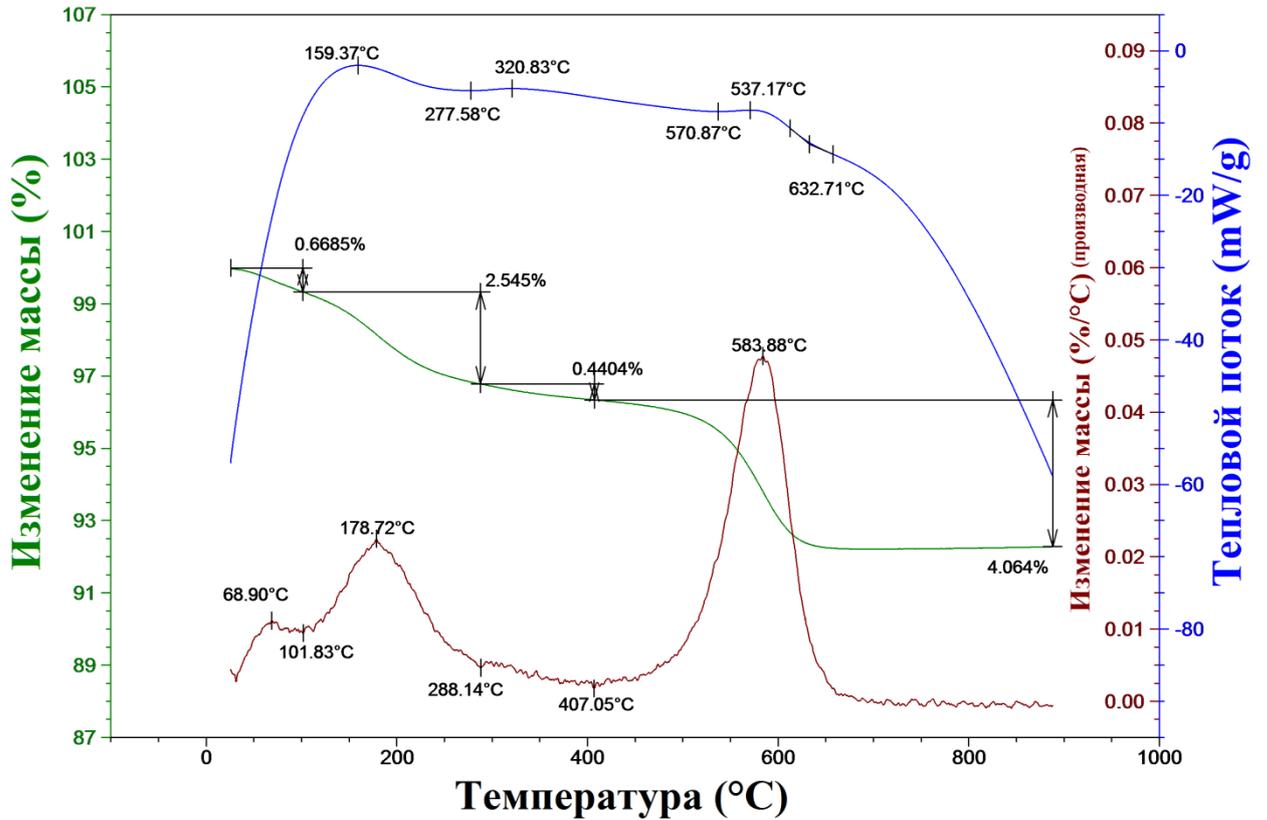


Рис. 1. Результаты ТГА/ДСК для продуктов уплотнения АС (1,6)

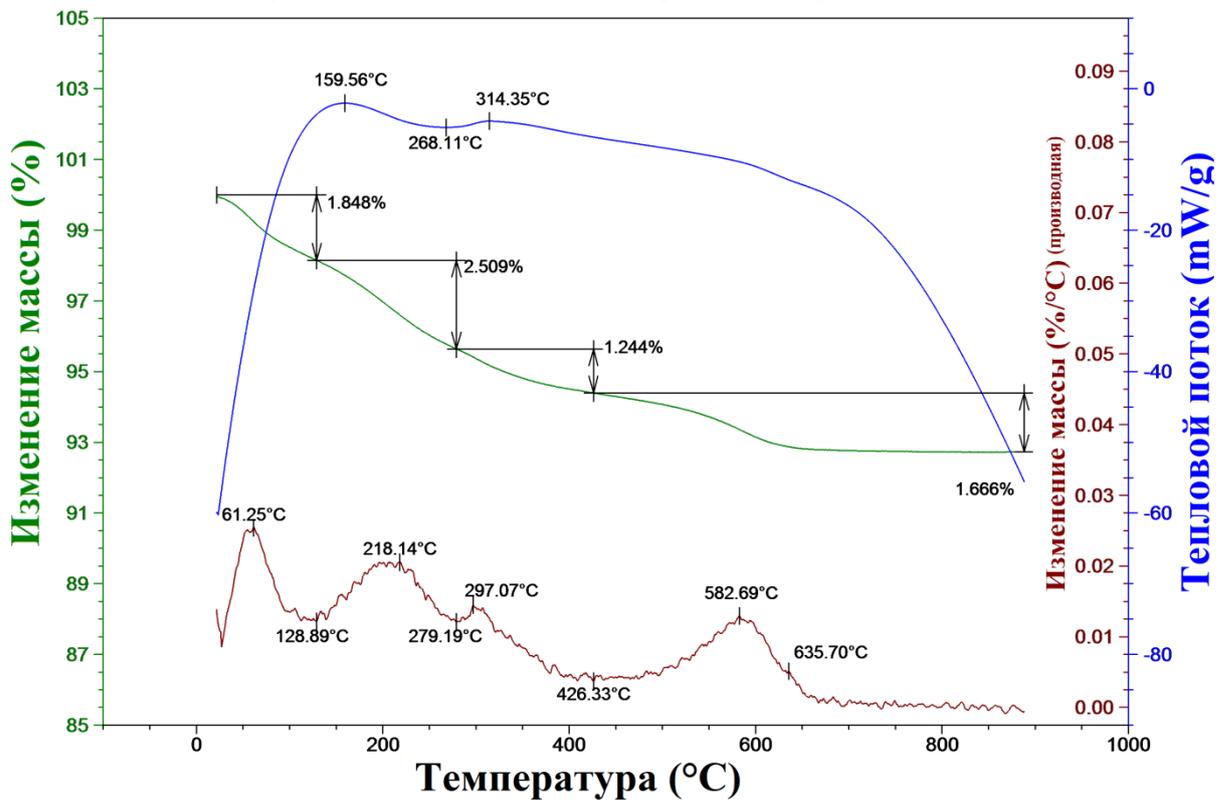


Рис. 2. Результаты ТГА/ДСК для продуктов уплотнения АС (2,4)

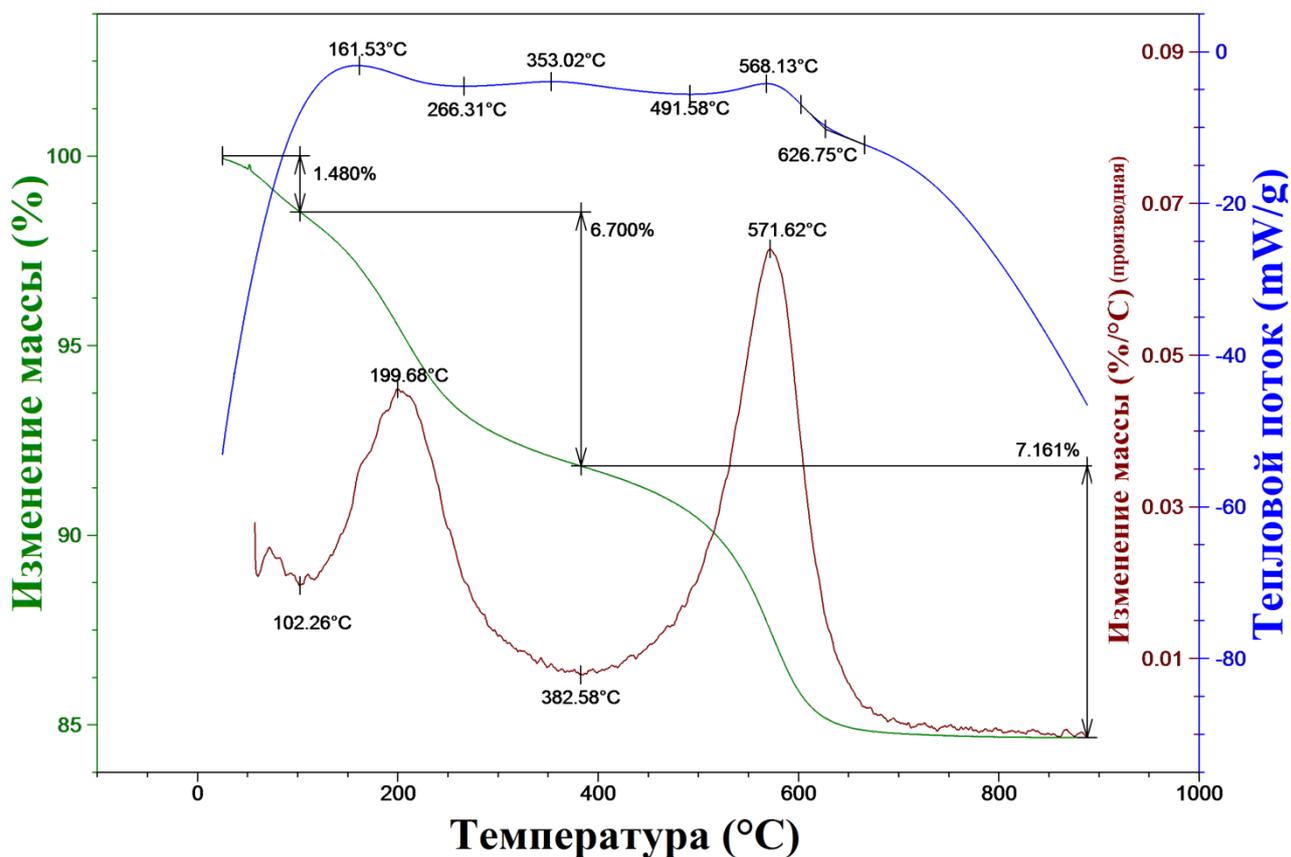


Рис. 3. Результаты ТГА/ДСК для продуктов уплотнения АС (12,0)

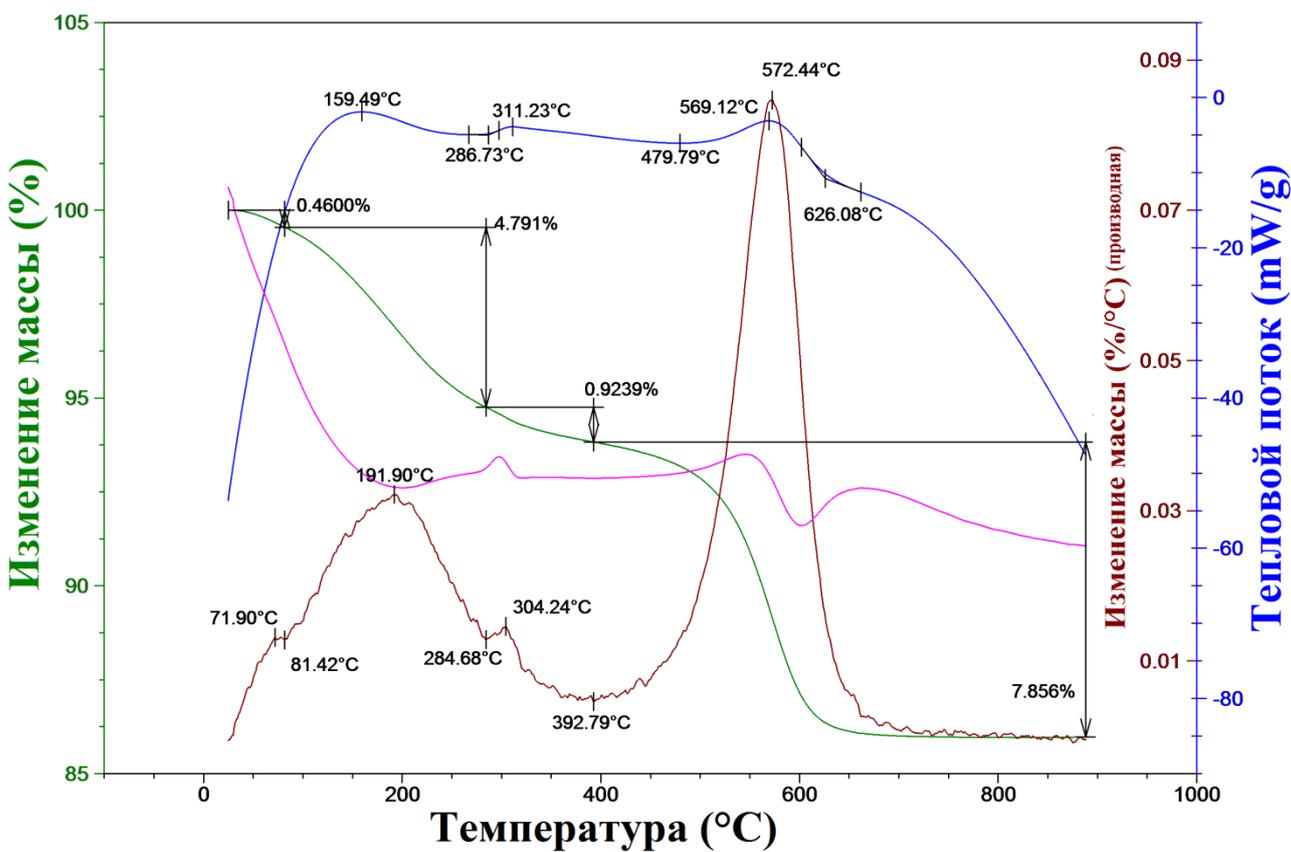


Рис. 4. Результаты ТГА/ДСК для продуктов уплотнения АС (12,9)