

УДК 544.47:66.095.268:66.095.648:66.093.48:665.658

## СОВМЕСТНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ПОЛИКАРБОНАТА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА ФОСФИДЕ НИКЕЛЯ

© 2025 г. М. А. Голубева\*, М. Мухтарова

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

Москва, 119991 Россия

\*E-mail: vinnikova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 7 мая 2025 г.

После доработки 8 мая 2025 г.

Принята в печать 12 мая 2025 г.

Проведены каталитические гидропревращения отходов кислородсодержащих пластиков: полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и поликарбоната (ПК). Никельфосфидный катализатор реакции гидропревращения, содержащий кристаллические фазы  $\text{Ni}_2\text{P}$  и  $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2$ , получен *in situ* в процессе совместной переработки данных пластиков. Исследование катализатора проведено методами рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). С использованием образующегося катализатора в результате количественной переработки пластиков получены  $\text{C}_6$ – $\text{C}_{10}$ -ароматические углеводороды с селективностью до 89% при 400°C, начальном давлении водорода 9 МПа и проведении реакции в течение 6 ч.

**Ключевые слова:** фосфид никеля, переработка пластиковых отходов, полиэтилентерефталат, поликарбонат, гидродеоксигенация, ароматические углеводороды

DOI: 10.31857/S0028242125020057, EDN: KLXKTC

Нарастающий объем накапливаемых пластиковых отходов представляет собой глобальную проблему, оказывая негативное влияние на окружающую среду. Для решения данной проблемы должен быть реализован комплексный подход, направленный на сокращение производства и потребления пластика, а также создание эффективных систем управления отходами, включающих сбор, сортировку и переработку [1]. Разработка способов переработки пластиковых отходов — одна из ключевых задач мирового научного сообщества. Традиционными способами утилизации пластика являются захоронение отходов и сжигание с целью получения энергии [2, 3]. Тем не менее данные способы наносят вред экологии. Захоронение отходов занимает большие площади, способствует загрязнению почвы и грунтовых вод. Экологичным подходом к утилизации пластика может быть механическая переработка, однако она имеет определенные ограничения, такие как необходимость сортировки пластика по типам и ухудшение механических свойств вторичных пластиков [4, 5]. В связи с этим разработка эффективных и экологичных подходов к переработке остается актуальной задачей.

Одним из перспективных способов может служить переработка пластика в ценные химические вещества с использованием гетерогенных катализаторов [6]. Кроме того, схожая структура ряда пластиков открывает возможность их совместной переработки, что в дальнейшем исключит необходимость сортировки пластиков по каждому из видов. Такие полимеры, как ПЭТФ, полистирол (ПС), ПК, полифениленоксид (ПФО), ароматические полиэфиркетоны, эпоксидные смолы имеют в своем составе ароматическую структуру. Переработкой данных пластиков можно получать ароматические углеводороды бензинового ряда.

Наиболее высокую эффективность в подобных гидропревращениях показали катализаторы на основе металлов платиновой группы. Так, Цзин и др. [7] проводили совместную переработку четырех видов пластиков: ПЭТФ, ПК, ПФО и ПС с использованием катализатора Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. При их конверсии в 78,9% (0,5 МПа H<sub>2</sub>, 320°C, 16 ч) с селективностью 89% была получена смесь бензола, толуола, ксилолов, этилбензола и кумола. К сожалению, данные катализаторы характеризуются высокой стоимостью и ограниченной доступностью [8]. В отличие от них, катализаторы на основе соединений переходных металлов значительно более доступны и обладают низкой стоимостью.

Ранее нами *in situ* в реакторе гидропроцессов были получены каталитические системы на основе фосфита никеля для гидропревращений терефталевой кислоты и полиэтилентерефталата [9, 10]. Фракция бензол–толуол–*n*-ксилол была получена с селективностью до 93% в результате переработки ПЭТФ (конверсия 100%, 400°C, 9 МПа H<sub>2</sub>, 6 ч) и до 100% в результате переработки терефталевой кислоты (конверсия 100%, 350°C, 9 МПа H<sub>2</sub>, 6 ч).

В данной работе было предложено проведение совместной переработки двух наиболее используемых и схожих по своей структуре кислородсодержащих пластиков — ПЭТФ и ПК. Цель работы — оценка возможности их совместной переработки в ароматические углеводороды бензинового ряда с использованием каталитической системы, содержащей фосфид никеля и сформированной *in situ* в среде перерабатываемых полимеров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсора никельфосфидного катализатора был использован гипофосфит никеля Ni(RH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> *in situ*, полученный по методике, описанной в работе [9]. В качестве сырья были использованы отработанные бутылки из ПЭТФ и сотовый ПК. Использованы также: тетралин (>98%, кат. номер TE02401000, Scharlau); диметилсульфоксид (>99,8%, ООО «Компонент-реактив»); петролейный эфир (техн., ООО «Компонент-реактив»); ацетон (техн., ООО «Компонент-реактив»); H<sub>2</sub> (>98%, Air Liquide), Ar (>98%, Air Liquide); He (99,999%, Air Liquide).

Для проведения каталитических экспериментов в автоклав из нержавеющей стали объемом 45 см<sup>3</sup> загружали 0,1 г нарезанного пластика (ПЭТФ, ПК или смесь пластиков в равном массовом соотношении), 0,05 г гипофосфита никеля и 1,5 г тетралина. Каталитическую переработку проводили при 350 и 400°C, начальном давлении H<sub>2</sub> 5–9 МПа, в течение 6 ч при постоянном перемешивании (7000 об./мин). После реакции жидкие продукты отделяли от катализатора центрифугированием. Терефталевую кислоту, остававшуюся в осадке после переработки ПЭТФ, отделяли от катализатора растворением в диметилсульфоксиде. Катализатор промывали петролейным эфиром и ацетоном, сушили и хранили в атмосфере аргона. Жидкие продукты анализировали методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Качественный анализ продуктов проводили на хромато-масс-спектрометре Thermo Scientific ISQ 7000 (Thermo Fisher Scientific, США), оснащенном капиллярной колонкой Restek 5XI-17SIL MS CAP (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) в токе гелия в качестве газа-носителя. Идентификацию компонентов осуществляли с помощью базы данных NIST/EPA/NIH.

Количественный анализ проводили на газожидкостном хроматографе «Кристаллюкс 4000М» (ООО «Научно-производственная фирма «Метахром») с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой Optima-1 (25 м × 0,32 мм × 0,35 мкм) и гелием в качестве газа-носителя. Конверсию пластиков (%) и селективность (%) по продуктам реакции определяли по формулам (1) и (2):

$$\text{Конверсия} = \frac{\text{Прореагировавшая масса пластика, г}}{\text{Исходная масса пластика, г}} \times 100\%, \quad (1)$$

$$\text{Селективность} = \frac{\text{Образовавшийся продукт, моль}}{\sum \text{Все продукты, моль}} \times 100\%. \quad (2)$$

Катализатор, полученный *in situ* в среде перерабатываемых полимеров ПЭТФ и ПК при 400°C и 9 МПа, был исследован физико-химическими методами анализа. Данные о фазовом составе катализатора были получены методом РФА с использованием дифрактометра Tongda TD-3700, оснащенного рентгеновской трубкой с медным анодом, линейным многоканальным полупро-

водниковым детектором Mythen2R1K и зеркалом Гебеля. Качественный состав катализатора определяли с помощью справочной базы данных ICDD PDF-2 по дифракционным картинам порошка катализатора. Средний размер кристаллитов фосфида никеля оценивали по формуле Шеррера. Данные о химическом состоянии поверхности были получены методом РФЭС с использованием электронного спектрометра PREVAC EA15 (Prevac, Польша) с излучением  $AlK_{\alpha}$ ,  $h\nu = 1486,74$  эВ, 150 Вт. С целью проведения деконволюции спектров использовали программу PeakFit.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом РФА (рис. 1а) установлено наличие в образце катализатора кристаллической фазы фосфида никеля  $Ni_2P$  (PDF № 3-953) со средним размером кристаллитов  $42 \pm 2$  нм, а также кристаллической фазы метафосфата никеля  $Ni(PO_3)_2$ , который наравне с фосфидом образуется в результате разложения прекурсора катализатора [11, 12].

Методом РФЭС были исследованы электронные состояния на поверхности катализаторов. В спектре катализатора в области  $Ni2p3/2$  были выделены 3 пика (рис. 1б). Пики с вершинами при 851,8 и 855,2 эВ были отнесены к  $Ni^{\delta+}$

в фосфиде и  $Ni^{2+}$  в фосфате соответственно<sup>1</sup>. Пик с вершиной при 859,3 эВ был отнесен к кателлиту электронной встряски. Оцененное содержание  $Ni^{2+}$  на поверхности катализатора составляло 59%, в то время как  $Ni^{\delta+}$  — 41%. Спектр катализатора в области  $P2p$  был разложен на 4 пика (рис. 1в). Пики с вершинами при 129,7 и 130,5 эВ были отнесены к  $P^{\delta-}$  в областях  $P2p3/2$  и  $P2p1/2$  в фосфиде. Пики с вершинами при 133,7 эВ и 134,5 эВ были отнесены к  $P^{5+}$  в областях  $P2p3/2$  и  $P2p1/2$  в фосфате. Содержание  $P^{\delta-}$  на поверхности было оценено как 25%, а  $P^{5+}$  — 75%. Таким образом, физико-химическими методами было подтверждено *in situ* образование фосфита никеля. Идентифицированный фосфат никеля также вносит вклад в активность катализатора в гидродеоксигенации за счет формирования кислотных центров Льюиса ( $Ni^{2+}$ ) и Бренстеда ( $P_xO_y-H$ ) [13, 14].

Гидропревращения пластиков исследовали в присутствие катализаторов и без них (рис. 2). В отсутствие катализатора (350°C,  $H_2$ , 5 МПа) конверсия поликарбоната достигала 87% (рис. 2а), а полиэтилентерефталата — 85%

<sup>1</sup> Naumkin A. V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S. W., Powell C. J. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database, version 5.0 // National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, 2023. <http://dx.doi.org/10.18434/T4T88K>

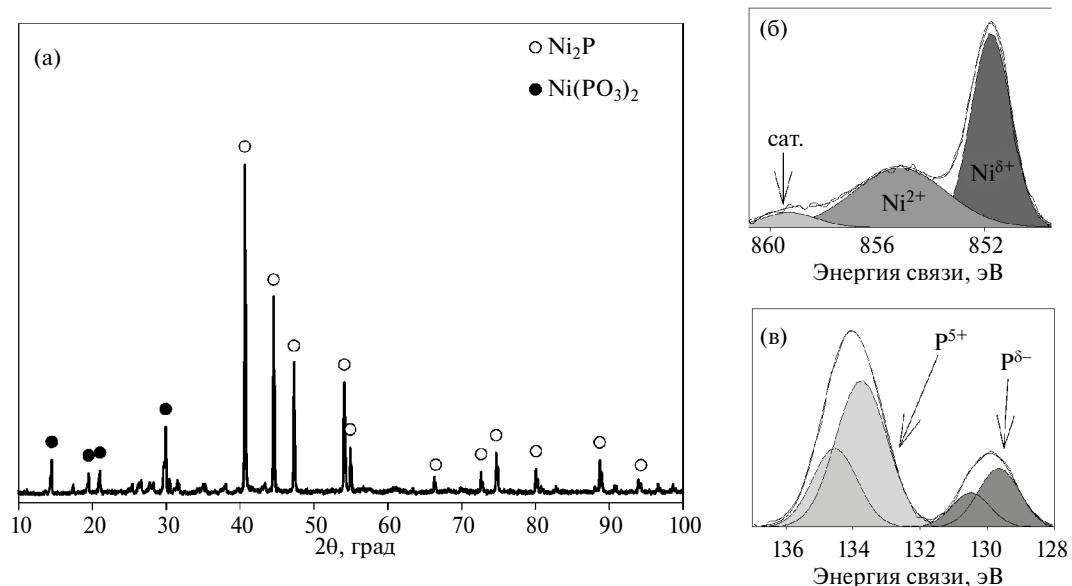


Рис. 1. Результаты физико-химических методов исследования никельфосфидного катализатора, полученного *in situ* при 400°C,  $H_2$  9 МПа: (а) рентгеновская дифрактограмма; (б) рентгеновский фотоэлектронный спектр в области  $Ni2p3/2$ ; (в) рентгеновский фотоэлектронный спектр в области  $P2p$ .

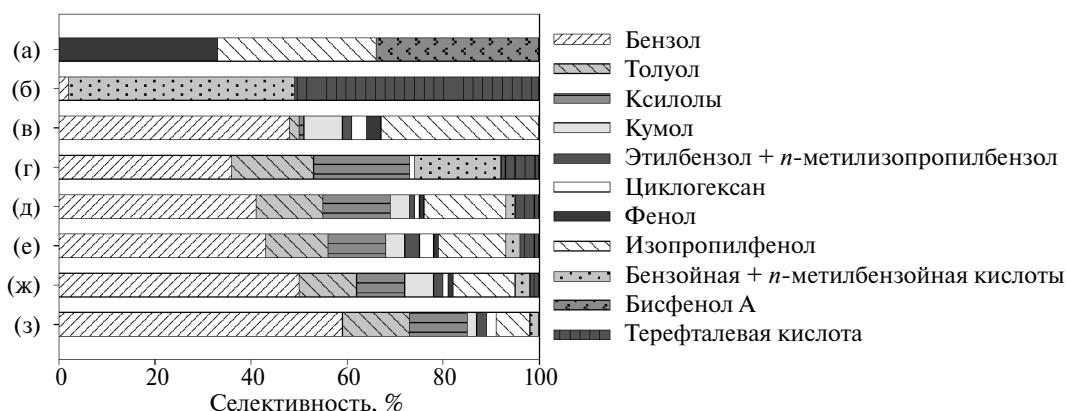


Рис. 2. Зависимость селективности гидропревращения полиэтилентерефталата и поликарбоната по продуктам от условий реакции: (а) поликарбонат, без катализатора, 350°C, 5 МПа H<sub>2</sub>, 6 ч; (б) полиэтилентерефталат, без катализатора, 350°C, 5 МПа H<sub>2</sub>, 6 ч; (в) поликарбонат, Ni<sub>2</sub>P *in situ*, 350°C, 5 МПа H<sub>2</sub>, 6 ч; (г) полиэтилентерефталат, Ni<sub>2</sub>P *in situ*, 350°C, 5 МПа H<sub>2</sub>, 6 ч; (д) поликарбонат + полиэтилентерефталат, Ni<sub>2</sub>P *in situ*, 350°C, 5 МПа H<sub>2</sub>, 6 ч; (е) поликарбонат + полиэтилентерефталат, Ni<sub>2</sub>P *in situ*, 400°C, 5 МПа H<sub>2</sub>, 6 ч; (ж) поликарбонат + полиэтилентерефталат, Ni<sub>2</sub>P *in situ*, 400°C, 7 МПа H<sub>2</sub>, 6 ч; (з) поликарбонат + полиэтилентерефталат, Ni<sub>2</sub>P *in situ*, 400°C, 9 МПа H<sub>2</sub>, 6 ч.

(рис. 2б). Основные продукты превращения поликарбоната — его мономер, бисфенол А, а также продукты разрыва C—C-связи в бисфеноле — фенол и *n*-изопропилфенол. Основные продукты превращения полиэтилентерефталата — терефталевая кислота и продукт ее частичного декарбоксилирования — бензойная кислота; в незначительных количествах образовывался продукт полного декарбоксилирования — бензол. Таким образом, температура реакции оказывала влияние только на деполимеризацию и удаление кислорода путем декарбоксилирования.

При использовании катализитической системы при 350°C и 5 МПа H<sub>2</sub> конверсия как ПК, так и ПЭТФ возрастила и была количественной. Проведение гидропревращений поликарбоната (рис. 2в) с использованием катализитической системы способствовало образованию не только кислородсодержащих соединений, но и бензола с селективностью 48%, а также других полностью деоксигенированных соединений (кумол, толуол, ксиолы, этилбензол, *n*-метилизопропилбензол, циклогексан). Толуол и этилбензол могут наравне с кумолом и бензолом образовываться в результате разрыва C—C-связи в поликарбонате [15]. Ксиолы и *n*-метилизопропилбензол являются продуктами алкилирования толуола и кумола соответственно. Циклогексан образуется в результате гидрирования бензола. В результате гидропревращений ПЭТФ (рис. 2г) основными продуктами полной деоксигенации являлись бензол (селективность 36%), толуол

(селективность 17%) и *n*-ксиол (селективность 20%). Бензол образуется в результате декарбоксилирования терефталевой и бензойной кислот, *n*-ксиол — в результате прямой деоксигенации терефталевой кислоты, в то время как толуол может образовываться, как в результате прямой деоксигенации бензойной кислоты, так и в результате декарбоксилирования *n*-метилбензойной кислоты [9].

Проведение совместной переработки ПК и ПЭТФ при 350°C и 5 МПа H<sub>2</sub> (рис. 2д) способствовало образованию бензола в качестве основного продукта (селективность 41%); при этом селективность по всем C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-ароматическим углеводородам была равна 74%. Повышение температуры до 400°C (рис. 2е) практически не влияло на увеличение селективности по бензолу и всем C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-ароматическим углеводородам. Однако повышение давления до 7 МПа при 400°C (рис. 2ж) способствовало увеличению селективности по ароматическим углеводородам. Наибольшее влияние на образование ароматических углеводородов оказывало повышение начального давления водорода с 5 до 9 МПа (рис. 2з). Наибольшая селективность по бензолу составляла 59% при общей селективности по ароматическим углеводородам 89% (400°C, 9 МПа H<sub>2</sub>). Таким образом, в данной работе была показана возможность получения C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-ароматических углеводородов из смеси пластиков со схожей структурой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование гипофосфита никеля в качестве прекурсора катализатора *in situ* в ходе совместной переработки ПЭТФ и ПК способствует формированию каталитической системы, содержащей кристаллический  $\text{Ni}_2\text{P}$ . Сформированный катализатор позволяет получать с селективностью до 89% смесь  $\text{C}_6$ – $\text{C}_{10}$ -ароматических углеводородов с преобладанием в смеси бензола (селективность 59%) при количественной конверсии пластиков. Полученные углеводороды могут быть использованы в качестве компонентов бензина, растворителей, а также промежуточных соединений для органического, нефтехимического синтеза, а также синтеза полимеров. Таким образом, в данной работе получаемая каталитическая система на основе  $\text{Ni}_2\text{P}$  позволяет эффективно преобразовывать смесь пластиковых отходов в ценные химические продукты, внося тем самым вклад в экономику замкнутого цикла.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии ИНХС РАН». Авторы выражают благодарность коллегам из ИНХС РАН: к.ф.-м.н. Левину И.С. за исследования методом рентгенофазового анализа, Садовникову А.А. – за исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, к.х.н. Борисову Р.С. – за исследования методом хромато-масс-спектрометрии.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 24-79-00274).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Голубева Мария Андреевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3741-7833> SPIN-код: 2282-9612

Мухтарова Мариям, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1215-6136> SPIN-код: 2809-4340

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kibria M.G., Masuk N.I., Safayet R., Nguyen H.Q., Mourshed M.* Plastic waste: Challenges and opportunities to mitigate pollution and effective management // *Int. J. Environ. Res.* 2023. V. 17. ID20. <https://doi.org/10.1007/s41742-023-00507-z>
2. *Kijo-Kleczkowska A., Gnatowski A.* Recycling of plastic waste, with particular emphasis on thermal methods – review // *Energies*. 2022. V. 15, № 6. ID2114. <https://doi.org/10.3390/en15062114>
3. *Chen S., Hu Y.H.* Advancements and future directions in waste plastics recycling: From mechanical methods to innovative chemical processes // *Chem. Eng. J.* 2024. V. 493. ID152727. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152727>
4. *Ragaert K., Delva L., Van Geem K.* Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste // *Waste Manag.* 2017. V. 69. P. 24–58. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>
5. *Schyns Z.O.G., Shaver M.P.* Mechanical recycling of packaging plastics: A review // *Macromol. Rapid Commun.* 2021. V. 42, № 3. ID2000415. <https://doi.org/10.1002/marc.202000415>
6. *Tan T., Wang W., Zhang K., Zhan Z., Deng W., Zhang Q., Wang Y.* Upcycling plastic wastes into value-added products by heterogeneous catalysis // *ChemSusChem*. 2022. V. 15, № 14. ID e202200522. <https://doi.org/10.1002/cssc.202200522>
7. *Jing Y., Wang Y., Furukawa S., Xia J., Sun C., Hulse M.J., Wang H., Guo Y., Liu X., Yan N.* Towards the circular economy: Converting aromatic plastic waste back to arenes over a  $\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  catalyst // *Angew. Chem.* 2021. V. 133, № 10. P. 5587–5595. <https://doi.org/10.1002/anie.202011063>
8. *Golubeva M., Mukhtarova M., Sadovnikov A., Maximov A.* PET waste recycling into BTX fraction using *in situ* obtained nickel phosphide // *Polymers*. 2023. V. 15, № 10. ID2248. <https://doi.org/10.3390/polym15102248>
9. *Mukhtarova M., Golubeva M.A., Maximov A.L.* *In situ*  $\text{Ni}_2\text{P}$  catalyst for the selective processing of terephthalic acid into BTX fraction // *Appl. Catal. A: Gen.* 2024. V. 678. ID119734. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119734>
10. *Shi G., Shen J.* New synthesis method for nickel phosphide nanoparticles: solid phase reaction of nickel cations with hypophosphites // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. P. 2295–2297. <https://doi.org/10.1039/B903088N>
11. *Guan Q., Li W., Zhang M., Tao K.* Alternative synthesis of bulk and supported nickel phosphide from

- the thermal decomposition of hypophosphites // J. Catal. 2009. V. 263, № 1. P. 1–3. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.02.008>
12. *Lee Y.K., Oyama S.T.* Bifunctional nature of a  $\text{SiO}_2$ -supported  $\text{Ni}_2\text{P}$  catalyst for hydrotreating: EXAFS and FTIR studies // J. Catal. 2006. V. 239, № 2. P. 376–389. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.12.029>
13. *Li K., Wang R., Chen J.* Hydrodeoxygenation of anisole over silica-supported  $\text{Ni}_2\text{P}$ ,  $\text{MoP}$ , and  $\text{NiMoP}$  catalysts // Energy Fuels. 2011. V. 25. № 3. P. 854–863. <https://doi.org/10.1021/ef101258j>
14. *Kim J.G.* Chemical recycling of poly(bisphenol A carbonate) // Polym. Chem. 2020. V. 11. P. 4830–4849. <https://doi.org/10.1039/C9PY01927H>