

Во всех случаях выход водорода и  $H_2/CO$  растёт с увеличением температуры, уменьшается % непрореагировавшего  $CO_2$ . В процессе УКМ наиболее активным оказался катализатор с оксидом хрома, по всей видимости, из-за пористой структуры, образованной после разложения дихромата аммония. Он же демонстрирует наибольшее отношение водорода к угарному газу. Это можно объяснить тем, что после 600 °C начинается коксование. Сам процесс выгоден для получения водорода, но вызывает отравление катализатора, и уменьшает возможности синтеза Фишера-Тропша. Интересно поведение катализаторов с оксидами марганца. Изначально,  $MnO$  показывает лучшие значения, после

чего разрыв уменьшается до 600 °C, далее вновь увеличивается до 700 °C, и затем сокращается до минимума (Рис. 1). По всей видимости, запускается процесс восстановления марганца водородом, угарным газом или коксом, что влияет на выходы продуктов. Возможно, другие компоненты катализатора уменьшают энергию активации данного процесса, потому что реакция в обычных условиях начинается с 700 °C. Для дальнейшего понимания данного процесса необходимо изучить действие катализаторов в более длительном интервале времени.

Таким образом, катализатор состава  $Ni-Cr-Mg-Al$ , приготовленный методом спекания порошков показал неплохие результаты в УКМ.

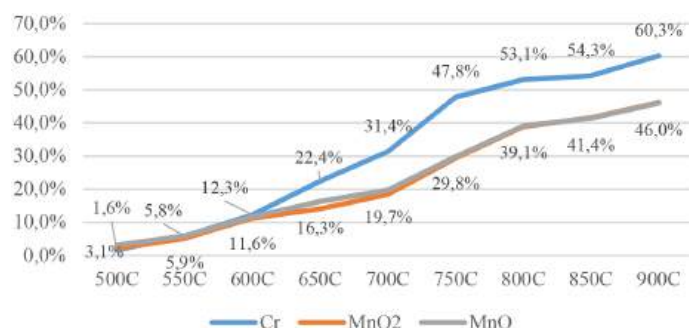


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов от температуры УКМ

### Список литературы

1. Крылов О.В., 117977 Москва, ул. Косыгина, 4, Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, тел. (095)939-71-68.
2. Damyanova S., Pawelec B., Arishtirova K., Fierro J.L.G. Ni-based catalysts for reforming of methane with  $CO_2$  // *Int J Hydrogen Energy*. – 2012. – 37. – 15966e75.

## ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕННОГО СЫРЬЯ ИЗ ОТХОДОВ 3D-ПЕЧАТИ

Т. Д. Ворончук

Научный руководитель – к.х.н., доцент НИИ ТПУ Т. Н. Волгина

МБОУ лицей при ТПУ г. Томска

voronchuk.tv@mail.ru

Использование биоразлагаемых полимеров, например, полилактида (ПЛА), вместо материалов, устойчивых к влиянию окружающей среды, может стать одним из путей решения проблемы с глобальной экологической опасностью [1]. В природе ПЛА разлагается до молочной кислоты и воды от пары месяцев до двух лет. Скорость разложения зависит от популяции микроорганизмов в почве, влажности и температуры [2].

Однако полилактид можно разложить до исходных мономеров в результате различных

химических превращений (например, методом термической деполимеризации) [1]. В данном случае скорость деструкции полимера будет зависеть от выбора температуры, давления и катализатора. А в качестве продуктов реакции будут образовываться молочная кислота и лактид в виде трёх оптических изомеров – L-, D- и L, D-формы. Следовательно, переработка некондиционных полимерных отходов на основе ПЛА позволит получить дополнительное сырьё. Это значительно сократит затраты на производство

биоразлагаемого полимера по стандартной схеме через молочную кислоту.

Целью данной работы является получение сырья для производства полимеров из отходов 3D-печати, изготовленных из полилактида, и исследование их состава и качества.

В процессе работы проводили термokatалитическую деполимеризацию полилактида. Для этого брали ПЛА и катализатор ZnO (1 % от массы материала). Все это нагревали при постоянном давлении 10 мБар. В результате в воздушном холодильнике образовалась парогазовая смесь, которая через вакуумный насос сбрасывалась в атмосферу. В приемной колбе конденсировался технический лактид.

Очистку лактида-сырца проводили методом перекристаллизации. В качестве растворителя использовали этилацетат. Очистление происходило 25–30 минут. Далее методом фильтрования под вакуумом получали очищенные лактиды.

Для определения содержания молочной кислоты использовали титриметрический способ, который проводили 0,1 н спиртовым раствором КОН. На приборе Stuart SMP30, с разрешением 0,1 °C, определяли температуры плавления лактидов. А также смотрели структуру кристаллов, полученных мономеров, при 300-х кратном увеличении под цифровым микроскопом и фиксировали их путем фотографирования.

По результатам исследования, выход технического лактида (лактид-сырец) при деполимеризации полимерных отходов на основе ПЛА до (образец № 1) и после (образец № 2) 3D-печати составил 23,67 (№ 1) и 79,19 (№ 2) масс. % соответственно. А после перекристаллизации выход

чистого лактида был 21,45 (№ 1) и 63,62 (№ 2) масс. %.

Выход лактида-сырца и лактида у образца № 1 меньше, чем у образца № 2, так как полимер, из которого его получали, в процессе 3D-печати подвергался дополнительным механическим воздействиям при высоких температурах, что привело к изменению структуры, строения и молекулярной массы полимера.

Температура плавления составляла 78 °C для лактида № 1 и 86 °C для лактида № 2, что не согласуются с литературными данными, в которых температура плавления L- и D-форм лактида составляет 95–96 °C, следовательно, полученный продукт содержит примеси, что также подтверждается данными титриметрического исследования, которые показали наличие молочной кислоты в количестве 49,115 мг/г в лактиде № 1 и 40,755 мг/г в лактиде № 2;  $\omega_{\text{МК}}$  (лактида № 1) = 12 % и  $\omega_{\text{МК}}$  (лактида № 2) = 6,6 %. Кроме того, полученный продукт содержит и другие изомеры лактида (в том числе и мезо-лактид).

При рассмотрении кристаллов полученных мономеров под микроскопом, видно, что образец №1 имеют неоднородную структуру, сложно определить кристаллическую форму в отличие от образца № 2, где четко выделены кристаллы столбчатой формы и мы однозначно можем сказать, что здесь присутствует изомеры D- или L-лактида.

Таким образом, проведенные исследования показали, что методом термokatалитической деполимеризации можно получить как технический лактид, так и чистый, из которых в будущем можно будет создавать полилактиды.

### Список литературы

1. Щербина Л.А. [и др.] *Полимеры на основе молочной кислоты*. – Могилев : МГУП, 2014. – 206 с.
2. Шляхтин А.В. *Влияние среды на реакционную способность мономеров в синтезе полилактидов и сополимеров акрилонитрила: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03, 02.00.06 / А.В. Шляхтин*. – Москва, 2014. – 118 с.