

废聚烯烃催化裂解研究进展

解从霞^{1,2} 刘福胜² 于世涛² 葛晓萍² 雷火星² 侯晓红² 杨锦宗¹

(1. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012;

2. 青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042)

摘要:综述了废聚烯烃催化裂解反应中所用的主要催化剂及反应器的研究进展。指出中孔分子筛由于其大而均匀的孔结构以及较高的比表面积有望成为处理废聚烯烃的有效催化剂,流化床反应器是处理废聚烯烃的有效反应器。与传统的小孔分子筛相比,目前所用的全硅型中孔分子筛还存在酸性弱、催化活性低等缺点,建议应通过在全硅型中孔分子筛骨架中引入某些过渡金属元素和某些能产生超强酸的基团,进一步提高该类催化剂的酸强度、催化活性及稳定性。

关键词:废聚烯烃;催化裂解;中孔分子筛

中图分类号:TQ032;X705

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)05-0019-04

Progress in catalytic pyrolysis of waste polyolefins

XIE Cong-xia^{1,2}, LIU Fu-sheng², YU Shi-tao², GE Xiao-ping², LEI Huo-xing²,
HOU Xiao-hong², YANG Jin-zong¹

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The progress in various catalysts and reactors used in catalytic pyrolysis of waste polyolefins was reviewed. It was pointed out that the mesoporous molecular sieve (MCM-41) would be expected to become an effective catalyst for treating waste polyolefins because of its larger and more uniform mesopore structure and higher specific surface area, and that a fluidized bed reactor would be the effective reactor for the catalytic pyrolysis of waste polyolefins. Compared to the conventional zeolites of small sized pores, MCM-41 is still of poorer acidity and lower catalytic activity. It was suggested that the research work be placed on improving the acidity, activity and stability of MCM-41 by adding some transition metals and some strong acid groups into its frame.

Key words: waste polyolefin; catalytic pyrolysis; mesoporous molecular sieve

废塑料的回收利用可分为四级:①一级回收利用是指采用通常的加工方法将可回收的废旧塑料加工成与新料性能相同或相近的产品;②二级回收利用是指把废旧塑料经一种或多种加工方法加工成性能比新料稍差的产品;③三级回收利用是指回收废旧塑料中的化学成分,使之成为单体或燃料;④四级回收利用是指通过废旧塑料焚烧回收能量。由于一级和二级回收利用对废塑料的质量要求较高,四级回收利用会释放一些有害气体导致空气污染,因此,三级回收利用就成为废塑料回收利用中最有发展潜力的一种途径。

三级回收利用主要有 2 种形式,即热裂解和催化热裂解。对于聚酯、聚酰胺及聚氨酯等缩聚型的废塑料,由于其分子中存在活泼官能团,很容易经水

解及醇解等非催化热裂解方法回收单体;对于聚烯烃类废塑料,由于其热稳定性较高,因此主要采用催化热裂解的方式。通过三级回收利用既可以制得许多用途广泛的化工基础原料或精细化学品,也可以解决塑料废弃物造成的环境污染问题。因此,三级回收利用已引起国内外研究者的广泛关注。笔者在此对近年来废聚烯烃催化裂解方面的国内外研究进展进行综述。

1 无定形硅铝氧化物和小孔分子筛催化裂解

早期文献中所采用的催化剂主要包括无定形 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 及小孔分子筛(如 HZSM-5)等。研究表明,当采用无定形 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 HZSM-5 分子筛等固体酸催化剂用于催化聚乙烯裂解反应时,反应活

收稿日期:2003-12-30;修回日期:2004-02-03

基金项目:国家自然科学基金(20376035)及山东省自然科学基金(Y2002B04)资助项目

作者简介:解从霞(1963-),女,博士生,副教授;刘福胜(1963-),男,博士,教授,主要从事催化新材料、精细化学品合成及天然资源化学利用等方面的研究工作,通讯联系人,0532-4022719,636390@public.qd.sd.cn;杨锦宗(1933-),男,中国科学院院士,教授,博士生导师,主要从事催化新材料和精细化工领域的研究。

性较高,但由于该类催化剂较强的酸性和较小的孔径,所得的裂解产物主要为 C_5 以下的气态烃类^[1],因此,当以 C_5 以上的烃类(用作液体燃料)为裂解目标产物时,该类催化剂是不合适的。而将该类催化剂用于催化聚苯乙烯的裂解反应时,几乎得不到苯乙烯单体,其主要产物是苯^[2]。另外,由于其较小的孔径,该类催化剂较容易因为结炭而失活^[3]。许多研究者^[4-6]将各种类型的小孔分子筛催化剂用于催化废聚乙烯和聚苯乙烯的裂解反应,其结果与文献[1-3]报道的结果基本一致。由于塑料分子的体积较大,使其很难进入小孔分子筛孔道内进行反应,从而限制了催化剂的有效活性和选择性。事实上,一些研究者研究指出,聚烯烃在小孔分子筛上的裂解反应主要发生在位于外表面的酸位处^[4,7]。

另一种最近报道的研究是采用一系列具有不同孔径的催化剂的组合,其中具有较大孔径的催化剂可促进长聚合物链的裂解,而小孔径的催化剂有利于部分裂解产物的进一步转化与重整。该方法在采用两段工艺催化裂解聚乙烯工艺中是成功的,采用的催化剂是无定形 $SiO_2 - Al_2O_3$ 和 HZSM-5 沸石,该工艺改善了汽油的收率和辛烷值^[8]。

Aguado 等^[9]采用 HMCM-41 中孔分子筛和纳米级 HZSM-5(n -HZSM-5)小孔分子筛为催化剂,研究了聚丙烯(PP)、低密度聚乙烯(LDPE)及高密度聚乙烯(HDPE)混合物的催化裂解反应,利用间歇式反应器研究了塑料催化剂质量比及温度对裂解反应结果

的影响。结果表明,2种催化剂都具有较高的催化活性,当温度从 375℃ 到 450℃ 或当塑料催化剂质量比从 200 到 4 时,塑料几乎完全裂解转化。但在这 2 种催化剂上得到的产品分布完全不同,这与裂解机理不同有关, n -HZSM-5 因具有高的外表面积和强的酸位,有利于聚合物的链端剪切反应,从而导致低沸点烃类的生成,即 80% ~ 90% 的产物为 C_{3-6} 烃类。相反,在 HMCM-41 上得到的是较高沸点的产物(C_{5-22}),这说明无规剪切反应占主导地位,这归因于该催化剂具有较大的孔径和中等的酸性。以 HMCM-41 为催化剂,通过改变反应温度和/或塑料催化剂质量比,可以对产物分布进行优化,使得汽油馏分和柴油馏分的选择性高达 90%。

2 MCM-41 中孔分子筛催化裂解

采用通常的 $SiO_2 - Al_2O_3$ 和小孔分子筛催化剂对聚烯烃废塑料进行三级回收利用的难度较大。其原因有三:首先,聚烯烃的极性小、稳定性好,从热力学分析,裂解过程是不利的,需较高的裂解温度,从而容易结炭导致催化剂失活,这对催化剂的稳定性提出了更高的要求;其次,聚烯烃的裂解产物复杂且分布宽,这就要求催化剂具有更高的选择性;第三,聚合物分子立体障碍较大,很难进入通常的小孔分子筛催化剂的狭窄孔道内进行反应,且反应产物在狭窄孔道内不能及时扩散出,堵塞其孔道,从而降低催化剂的有效活性和选择性,并缩短其使用寿命。

(上接第 18 页)

- [7] 李在峰,罗富英.[J].有机化学,2002,22(4):233-238.
- [8] 王长守,黄建良,张志杰,等.[J].陕西化工,1999,28(2):23-25.
- [9] Tao L, Xin Z, Yi M. [J]. Chinese Chemical Letters, 1996, 7(10): 907-908.
- [10] 钱进省,朱晓俊.[J].中国医药工业杂志,1996,27(9):419.
- [11] 张启戎,左军,陈学林,等.[J].化学研究与应用,2002,14(4):383-386.
- [12] 杨汉民,姚卡玲,王薇,等.[J].中南民族学院学报,1998,17(3):9-12.
- [13] 高铁男,殷蕴婷,王旭,等.[J].天津工业大学学报,2001,20(1):21-24.
- [14] 赵岷,李新华.[J].锦州师范学院学报,2000,21(2):41-44.
- [15] 李永强,陈煦,张和,等.[J].天津化工,2000,(4):23-24.
- [16] Marek M, Lukasa K. [J]. J prakt Chem, 1988, 330(1): 154-158.
- [17] 王志祥,张志炳.[J].中国医药工业杂志,2001,32(2):83-84.
- [18] 薛勇,胡晓春,董中朝,等.[J].精细化工,1999,16(4):40-44.
- [19] 山东新华制药股份有限公司.4-氨基吡啶及衍生物的制备方法[P].CN 1311185A,2001-09-05.
- [20] Hranilovic J, Korunecv D, Gustak E. [J]. Electrochemical Technology, 1968, 6(1-2):62-64.
- [21] 郑嗣华,董庆洁,王莘,等.[J].天津理工学院学报,1999,15(增刊):80-82.
- [22] 傅丽英,李泮,夏国瑾,等.[J].药学报,2001,36(4):250-253.
- [23] Armstrong C M, Loboda A. [J]. Biophysical Journal, 2001, 81(2): 895-904.
- [24] Canadian Spinal Research Organization. Use of 4-aminopyridine in the reduction of chronic pain and spasticity in a spinal cord injured patient [P]. US 5545648, 1996-08-13.
- [25] Lammertse D, Graziani V, Katz M A, et al. [J]. Neurology, 2002, 58(7):A33-A33.
- [26] 美国辉瑞有限公司.4-氨基吡啶衍生物类[P].CN 1032440A, 1989-04-19.
- [27] 王亚楼,刘旭桃.[J].江苏化工,1994,22(3):15-16.
- [28] Kumamoto K, Misawa Y, Tokita S, et al. [J]. Tetrahedron Letters, 2002, 43(6):1035-1038.
- [29] 黄积涛,曹爱丽,邵仕香,等.[J].化学世界,1994,35(4):188-190. ■

因此,目前人们对于聚烯烃类废塑料裂解反应中所用的催化剂的设计研究,主要围绕解决上述3方面问题进行。

1992年美国Mobil公司的Beck等^[10]首先报道了新一类中孔分子筛的合成方法及形成机理,这种按“液晶模板机理”形成的新型中孔分子筛的特点是:热稳定性好,具有两端敞开而开阔的均匀一维线性孔道,其孔径可在2~10 nm之间调整,且孔径分布较集中,比表面积超过700 m²/g,是一类理想的新型催化材料。随着该类中孔分子筛的出现,近几年人们为了克服HZSM-5等酸性分子筛的孔径过小而导致的缺点,对聚烯烃在全硅MCM-41中孔分子筛催化下的裂解反应进行了研究,并获得了较好结果^[3,9,11-14]。

例如,Aguado等^[11]对MCM-41中孔分子筛、HZSM-5及SiO₂-Al₂O₃催化聚乙烯和聚丙烯裂解反应的活性与选择性进行了详细研究,结果表明,对于聚乙烯的裂解,MCM-41活性高于SiO₂-Al₂O₃,而低于HZSM-5,MCM-41的产物主要为C₅以上的烃类(可作为有用的液体燃料),而HZSM-5的主要产物为C₅以下的气态烃类;对于聚丙烯的裂解,3种催化剂的主要产物分布与聚乙烯的裂解基本相同,但是,由于聚丙烯分子的立体阻碍较聚乙烯大,使MCM-41的活性明显高于HZSM-5和SiO₂-Al₂O₃。Seddegi等^[14]详细研究了结晶度和孔结构等参数对全硅MCM-41催化聚乙烯塑料裂解活性的影响,结果表明二者皆具有较显著的影响。

上述研究结果与各种催化剂的酸强度、孔结构及比表面积等性质存在很好的对应关系。可见,HZSM-5等强酸性小孔分子筛和全硅MCM-41中孔分子筛等催化废聚烯烃的裂解反应各有其特点。

Sakata等^[3]采用间歇式反应,对聚乙烯和聚丙烯废塑料裂解制燃料油的反应进行了研究,所用的催化剂有酸性的SiO₂-Al₂O₃(SA-1)、ZSM-5和非酸性的中孔SiO₂(FSM)等。在各种催化剂上所得到的产物分布、气液产物收率和裂解速率等指标与非催化热裂解反应的结果进行了比较。该研究工作分为3部分:①催化剂与废塑料接触方式的影响研究;②催化剂类型对反应结果的影响研究;③以PP和PE的间歇式裂解为模型,对催化剂的性能进行详细的评价研究。

研究表明,像ZSM-5这样具有强酸位的催化剂可以加速PP和PE裂解为气体产物,导致液体产物收率较低。对于不含酸性位的FSM催化剂,其

裂解PP和PE的速率可以和酸性的SA-1催化剂相媲美,但液体产物收率较高。在FSM上得到的液体产物的分布类似于煤油和柴油的混合物,而在SA-1上得到的液体产物的分布类似于汽油组分(C₆₋₁₅)。催化剂寿命实验表明,SA-1的失活速度比FSM快得多,这归因于其较小的孔径和较强的酸性而导致结炭较严重。在FSM催化剂上得到的结果表明,由SiO₂构成的有序中孔结构可以储存自由基碎片,正是这些自由基碎片加速了塑料分子的裂解。

3 裂解反应器

Lin等^[15]采用流化床反应器,在常压下进行塑料的催化裂解反应研究,对多种催化剂进行了系统评价,结果证明,在适宜的反应条件下,通过催化剂选择可以降低反应温度,提高气体产物的收率以及改善产物分布。

应用最广泛的化学法处理废塑料工艺是热裂解与催化裂解相结合的方法。日本的研究人员开发了一种双流化床工艺^[16]。在欧洲,利用流化床进行废塑料裂解工艺已经进行了较大规模的中试研究^[17-20]。在北美,人们还利用流化床反应器或内循环流化床(ICFB)反应器进行了废塑料的裂解中试研究^[21-22]。但是,热裂解的缺点较多,如产物分布宽,温度高达500℃以上,有的甚至高达900℃。已报道的催化裂解反应工艺主要有:①在固定床反应器中,将熔融的聚合物与催化剂接触^[7,23];②在间歇式反应器中加热聚合物与催化剂粉末的混合物^[24-25];③将聚合物先进行热裂解,然后将热裂解产物通过含有裂解催化剂的固定床反应器^[26-27]。

但是,利用固定床反应器或绝热间歇反应器时,由于聚合物和催化剂直接接触会导致结块现象,使二者在整个反应器内很难充分混合,从而产生大量的残余物,难以实现大规模工业生产。通过系统研究,证明流化床反应器是将聚烯烃转化成化学品或燃料的有效装置。

4 展望

强酸性小孔分子筛和全硅MCM-41中孔分子筛用于催化废聚烯烃的裂解反应各有其特点,且各种催化剂的酸强度、孔结构及比表面积等性质与其催化性能存在很好的对应关系。因此,如何将它们的特点结合在一起,是解决目前聚烯烃类废塑料裂解催化剂所存在问题的一种有效途径。

MCM-41中孔分子筛催化剂由于其大而均匀的

孔结构以及较高的比表面积,使其成为一种很有发展前景的废聚烯烃(尤其是像聚丙烯和聚苯乙烯等立体位阻较大的聚烯烃)裂解催化剂。目前,全硅 MCM-41 中孔分子筛存在的问题是催化活性较低(特别是催化废聚乙烯裂解时)、裂解产物分布较宽,这主要由其过弱的酸性引起,由于其酸性过弱,使得被裂解物中相当一部分的聚烯烃实际上是在进行类似于无催化剂的高温热裂解^[11],因此,在保持其大而均匀的孔结构的基础上,进一步提高全硅 MCM-41 中孔分子筛的酸强度将变得特别重要。

许多研究结果表明,若向全硅 MCM-41 骨架内引入 Ti^[28]、Sn^[29]、Zr^[30] 等元素后,其酸性均有所改善,对立体障碍大的分子的反应活性和选择性明显提高,但其酸性仍明显低于 HZSM-5 等小孔分子筛和固体超强酸。于世涛等^[31-32] 的研究结果表明,在 Zr-MCM-41 中孔分子筛的骨架中引入 SO₄²⁻、BO₃⁻ 等基团后,都可以显著改善其酸性及相应的催化性能,其酸性可与固体超强酸相媲美。但是,SO₄²⁻/M_xO_y 型固体超强酸在使用过程中,SO₄²⁻ 易脱落而使催化剂失活。为了克服 SO₄²⁻ 易脱落的缺点,Hino 等^[33] 用钼酸根代替 SO₄²⁻ 制备出了 MoO₃/ZrO₂ 固体超强酸,并将其用于甲苯和苯甲酸酐的傅克酰化及正己烷的异构化两类酸催化反应中,均显示出很高的活性与稳定性。由于此类超强酸的产生是由二金属氧化物之间的相互作用所致(高价态的 Mo 吸电子作用使 Zr 产生很强的 Lewis 酸及质子酸中心),因此,其化学键合能力明显高于 SO₄²⁻ 与金属氧化物之间的键合能力,从而使 MoO₃/ZrO₂ 固体超强酸的使用寿命明显延长。

因此,如果将一些过渡金属元素和能产生超强酸的基团(如钼酸根等)组装到中孔分子筛骨架上,使它们与骨架原子形成化学键,产生强酸中心,创制出强酸性中孔分子筛催化剂,用于催化聚烯烃类废塑料的裂解反应,将不仅可以达到提高 MCM-41 中孔分子筛催化剂的活性、选择性及延长其使用寿命的目的,又可以为分子筛基催化材料增添新品种。

参考文献

- [1] Lin R, White R L. [J]. *J Appl Poly Sci*, 1995, 58(6): 1151 - 1159.
- [2] Lin R, White R L. [J]. *J Appl Poly Sci*, 1997, 63(10): 1287 - 1298.
- [3] Sakata Y, Uddin M A, Muto A. [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1999, 51(1-2): 135 - 155.
- [4] Mordi R C, Fields R, Dwyer J. [J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1992, (11): 862 - 865.
- [5] Manos G, Garforth A, Dwyer J. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39(6): 1198 - 1202.
- [6] Aguado J, Serrano D P, Escola J M. [J]. *Polym Degrad Stab*, 2000, 69(1): 11 - 16.
- [7] Uemichi Y, Kashiwaya Y, Tsukidate M. [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1983, 56(9): 2768 - 2773.
- [8] Uemichi Y, Nakamura J, Itoh T. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38(2): 385 - 390.
- [9] Aguado J, Serrano D P, Sotelo J L. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40(24): 5696 - 5704.
- [10] Beck J C, Vartuli J C, Roth W J, *et al.* [J]. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(27): 10834 - 10843.
- [11] Aguado J, Sotelo J L, Serrano D P, *et al.* [J]. *Energy & Fuels*, 1997, 11(6): 1225 - 1231.
- [12] Sakata Y, Uddin M A, Muto A, *et al.* [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1997, 43(1): 15 - 25.
- [13] Uddin M A, Sakata Y, Muto A, *et al.* [J]. *Microporous Mesoporous Material*, 1998, 21(3): 557 - 564.
- [14] Seddegi Z S, Budrthumal Uwais, Al-Arfaj Abdulrahman A, *et al.* [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 225(1-2): 167 - 176.
- [15] Lin Y H, Sharratt P N. [J]. *Energy & Fuels*, 1998, 12(4): 767 - 774.
- [16] Igarashi M, Hayafune Y J. [J]. *Energy Resour Technol*, 1984, 106(3): 377 - 382.
- [17] Kaminsky W, Rossler H. [J]. *Chemtech*, 1992, 22(2): 108 - 113.
- [18] BP Chem Int Ltd. *Polymer cracking* [P]. EP 567292B1, 1993 - 10 - 27.
- [19] Conesa J A, Font R, Marcilla A, *et al.* [J]. *Energy & Fuels*, 1994, 8(9): 1238 - 1246.
- [20] Kaminsky W, Schlesselmann B, Simon C. [J]. *J Anal App Pyrolysis*, 1995, 32(1): 19 - 27.
- [21] Scott D S, Czernik S R, Piskorz J, *et al.* [J]. *Energy & Fuels*, 1990, 4(3): 407 - 411.
- [22] Sodero S F, Berruti F, Behie L A. [J]. *Chem Eng Sci*, 1996, 51(12): 2805 - 2810.
- [23] Mordi R C, Fields R, Dwyer J. [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1994, 29(1): 45 - 55.
- [24] Ishihara Y, Nanbu H, Saido K, *et al.* [J]. *Fuels*, 1993, 72(6): 1115 - 1119.
- [25] Ishihara Y, Nanbu H, Ikemura T, *et al.* [J]. *J Appl Polym Sci*, 1989, 38(9): 1491 - 1501.
- [26] Ohkita H, Nishiyama R, Tochiyama Y. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1993, 32(12): 3112 - 3116.
- [27] Songip A R, Masuda T. [J]. *Appl Catal B: Environmental*, 1993, 2(2-3): 153 - 164.
- [28] Tanve P T, Chibwe M, Pinnavaia T J. [J]. *Nature*, 1994, 368: 321 - 323.
- [29] Chaudhari K, Das T K, Rajmohanane P R, *et al.* [J]. *J Catal*, 1999, 183(2): 281 - 291.
- [30] Tuel A, Gontier S, Teissier R. [J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1996, (5): 651 - 652.
- [31] YU Shi-tao, LI Lu, LIU Fu-sheng, *et al.* [J]. *The Proceedings of the Second International Conference on Functional Molecules* [C]. Dalian University of Technology, 2003, Dalian: Dalian University of Technology Press, 2003. 351 - 355.
- [32] 于世涛, 李露, 刘福胜, 等. [J]. *催化学报*, 2003, 24(6): 428 - 432.
- [33] Hino M, Arata K. [J]. *Chem Lett*, 1989, 18(13): 971 - 972. ■