

Pt/Al₂O₃-HY 双功能催化体系用于废塑料加氢裂解制液体燃料

余静雅,张梅琦,张煜华,李金林,王立*

(中南民族大学 a.催化转化与能源材料化学教育部重点实验室; b.湖北省催化材料科学重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要 随着塑料制品的大量使用,废弃聚乙烯的高效资源化转化已成为缓解“白色污染”和实现碳资源循环利用的重要途径.其中,加氢裂解技术能够在较温和条件下将聚乙烯转化为高附加值燃料和化学品.然而,如何构建兼具高金属活性与适宜酸性的双功能催化体系,以提高低碳烃选择性和产率,仍是当前研究的关键问题.为此,使用浸渍法制备了不同的Pt/ γ -Al₂O₃催化剂,并构建了Pt/ γ -Al₂O₃和HY(30)分子筛的金属-酸双功能催化体系.采用X-射线衍射、扫描透射电子显微镜、氮气物理吸附脱附等对催化剂进行表征,并探究了Pt基催化剂和分子筛类型、质量比、前处理方式对聚乙烯加氢裂解催化性能的影响.结果表明:0.5%Pt/ γ -Al₂O₃纤维催化剂和HY(30)分子筛质量比为1:3时,反应性能最优,低碳烃类(C₁-C₁₆)总产率达到71.0%,这是Pt氢化位点和沸石酸性裂解位点之间协同作用的结果.

关键词 聚乙烯;加氢裂解;Pt/ γ -Al₂O₃催化剂;HY分子筛

中图分类号 X783.2;TQ426 **文献标志码** A **文章编号** 1672-4321(2026)06-0721-09

doi:10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20260601

Pt/Al₂O₃-HY bifunctional catalytic system for hydrocracking of waste plastics to liquid fuel

Yu Jingya, Zhang Meiqi, Zhang Yuhua, Li Jinlin, Wang Li*

(South-Central Minzu University, a. Key Laboratory of Catalysis and Energy Materials Chemistry of Ministry of Education ;
b. Hubei Key Laboratory of Catalysis and Materials Science, Wuhan 430074, Hubei China)

Abstract With the extensive application of plastics, the efficient utilization of waste polyethylene has emerged as a pivotal strategy to address white pollution and advance carbon recycling. Hydrocracking represents a promising approach for transforming polyethylene into high-value fuels and chemicals under relatively mild conditions. Nevertheless, the development of bifunctional catalysts featuring well-balanced metal and acid functionalities remains a critical challenge in enhancing the yield of low-carbon hydrocarbons. Herein, a series of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts were synthesized through incipient wetness impregnation and integrated with HY(30) zeolite to establish bifunctional metal-acid catalytic systems. The impacts of Pt catalyst variety, zeolite type, catalyst mass ratio, and pretreatment methodology on polyethylene hydrocracking were systematically examined. The findings demonstrated that the catalytic system, comprising 0.5% Pt/ γ -Al₂O₃ fibrous catalyst and HY(30) zeolite at a mass ratio of 1:3, delivered optimal performance, yielding a total low-carbon hydrocarbon (C₁-C₁₆) output of 71.0%, as a result of the synergistic interaction between Pt hydrogenation sites and the zeolite's acidic cracking sites.

Keywords polyethylene; hydrocracking; Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts; HY zeolite

塑料垃圾的快速增加是全球面临的日益严重的环境问题.目前塑料主要使用焚烧、填埋等方式进行处理^[1].填埋方式最为方便,但有害物质会渗透

土壤,对环境造成破坏;垃圾焚烧获取能量的回收技术较为成熟,但效率低,塑料增值空间不大.目前,回收的塑料废弃物仅占9%^[2],如何使用化学回

收稿日期 2026-05-12

*通信作者 王立(1983-),教授,博士,研究方向:先进材料与应用催化,E-mail:li.wang@scuec.edu.cn

基金项目 国家重点研发计划资助项目(2022YFB4101201);国家自然科学基金资助项目(22372199);国家民委中青年英才计划资助项目(MZR22001)

收手段高效处理废塑料并将其转化为燃料和其他增值化学品,已得到广泛关注。

聚烯烃类(高密度聚乙烯,HDPE;低密度聚乙烯,LDPE;聚丙烯,PP等)塑料生产量占比约50%^[3],但因其C—C键的化学惰性,自然降解更为困难,对环境的威胁更大。聚烯烃的化学回收手段有热解^[4]、氢解^[5]、加氢裂解^[6]、氧化^[7]等。其中,使用双功能金属/酸催化剂的加氢裂解过程,能够在温和条件下(200~250 °C)将聚烯烃转化为燃料,展现了塑料回收的巨大潜力。

在聚烯烃的加氢裂解中,通常使用金属-酸双功能催化剂^[8-9]。它们能够结合活性金属中心和沸石的固有优点,在聚烯烃的催化转化中发挥重要作用。贵金属Pt基催化剂因优异的加氢活性^[10]而广受关注。Vlachos等^[11]使用Pt/WO₃/ZrO₂催化剂与物理混合的HY(30)分子筛,在250 °C,2 h的温和条件下实现了LDPE向汽油、柴油段烃类液体产物的高效转化,其中C₅—C₂₂的总产率可达93%。将该催化体系扩大应用到不同聚烯烃,实现了HDPE、PP和日常所用聚乙烯瓶子、塑料袋等向燃料和轻质润滑油的高效转化。Wang等^[12]报道了一种由全硅沸石S-1包裹的铂纳米颗粒(Pt@S-1)与 β 沸石物理混合构成的串联催化体系,实现了LDPE向可再生塑料重要原料——石脑油的高效转化。在250 °C下,LDPE转化为石脑油的收率高达89.5%,其中C₅—C₆烃类的选择性为96.8%。LDPE首先在 β 分子筛的酸中心上活化并断裂C—H/C—C键生成烯烃中间体;Pt@S-1的孔道结构赋予其优异的形状选择性,使得C₅—C₁₁烯烃能够通过并与Pt纳米颗粒接触,而体积较大的烯烃中间体则被有效限制在外。这种方法为塑料工业生产可再生石脑油提供了一种新的解决方案,展现出实现塑料闭环循环的潜力,同时有助于减少温室气体排放并提高能源回收效率。

负载型Pt催化剂与分子筛的相互配合能够有效实现聚乙烯的加氢裂解转化,然而催化剂的性能仍然需要进一步优化。氧化铝是工业催化领域中应用广泛的载体,HY分子筛广泛应用于石油加工等领域。本文主要研究了氧化铝负载的Pt催化剂-HY分子筛体系催化聚乙烯加氢裂解的性能,并结合催化剂表征探讨了影响该催化体系的关键因素。

1 实验部分

1.1 样品、试剂和仪器

氯铂酸溶液(质量分数8%)、沸石ZSM-5(45)

(阿拉丁试剂);异丙醇铝、异丙醇、乙酸、 α -氧化铝(国药集团化学试剂); γ -氧化铝(沙索试剂);沸石HY(30)(阿法埃莎试剂);沸石HY(100)、沸石H β (25)(南开大学化学试剂)。

扫描透射电子显微镜(TALOS F200X型,美国Thermo Fisher);物理吸附仪(ASAP 2020 HD88型,美国Micromeritics);X-射线粉末衍射仪(Advance D8型,德国Bruker);化学吸附仪(AMI-300型,美国Altamira);吡啶红外(Tensor 27型,德国Bruker);气相色谱仪(6890N型和7890A型,美国Agilent);热重分析仪(TG 309型,德国NETZSCH)。

1.2 催化剂的制备与处理

1.2.1 载体的制备

载体 γ -Al₂O₃纤维参照文献[13]合成,具体步骤为:将异丙醇铝(70.0 g)在磁力搅拌下溶于异丙醇(400.0 mL)中,80 °C下加热回流1 h。在持续搅拌作用下逐滴加入乙酸(1.1 g)和蒸馏水(62.5 g)并反应4 h。随后老化20 h后降至室温,抽滤获得固体产物,并用乙醇洗涤3次,在110 °C下干燥12 h。将干燥固体研磨后置于马弗炉中,600 °C煅烧5 h,得到 γ -氧化铝纳米纤维。

1.2.2 铂基催化剂的制备

采用浸渍法制备铂基催化剂。首先对载体进行水饱和实验,并根据Pt负载量0.5%(质量分数)计算所需前驱体氯铂酸、Al₂O₃载体和蒸馏水的质量。将稀释后的氯铂酸溶液缓慢滴加到载体上并混合均匀,使用旋转蒸发仪60 °C旋蒸2 h,110 °C烘干12 h,随后使用马弗炉450 °C煅烧5 h,得到不同的Pt催化剂,分别标记为0.5%Pt/ γ -Al₂O₃、0.5%Pt/ γ -Al₂O₃纤维、0.5%Pt/ α -Al₂O₃。在进行催化反应前,使用5% H₂/Ar在250 °C,2 h条件下还原催化剂。

1.2.3 催化剂与分子筛的前处理

本文采用了三种不同催化剂预处理方式,包括:(1)搅拌法:指还原后的Pt/ γ -Al₂O₃催化剂与未还原的HY分子筛进行物理混合;(2)研磨法:指在催化剂氢气还原之前,将催化剂与分子筛按质量比为1:3称量后,一同放入研钵中研磨5 min,随后一起还原;(3)球磨法:指将Pt/ γ -Al₂O₃催化剂与HY(30)分子筛按质量比1:3分别称量后,一起放入球磨罐中,在300 r·min⁻¹下球磨1 h,随后一起还原。

1.3 催化剂及聚合物的表征

X-射线粉末衍射(XRD):工作电压40 kV,Cu靶为测试的极靶靶材,K α 射线($\lambda=0.1506$ nm),扫描范围(2 θ)为5°~80°。将固体样品充分研磨、压平后进

进行测试,将测试结果与标准卡片(JCPDS)对比以确定物相组成。

扫描透射电子显微镜(STEM):取约10 mg研磨后的粉末样品分散于无水乙醇中,超声30 min使样品完全分散.使用专用毛细管吸取微量溶液滴加到铜网上,在红外灯下烘干后放入电镜中进行测试。

N₂-物理吸脱附:在200 °C的真空条件下使样品脱气6 h,除去水、空气等物质.预处理后在-196 °C下进行N₂-物理吸附脱附实验.催化剂的比表面积、孔径分布和孔体积分别采用BET (Brunauer-Emmett-Teller)模型、BJH (Barrett-Joyner-Halenda)方法和相对压力为0.995时的N₂吸附总量计算得到。

NH₃-程序升温脱附(NH₃-TPD):称取50 mg样品置于反应管中,以30 mL·min⁻¹ He吹扫,以10 °C·min⁻¹的升温速率升至150 °C干燥处理1 h.冷却至50 °C,通入30 mL·min⁻¹的10% NH₃/He 1 h至样品吸附饱和,切换He气流吹扫1 h,在He气氛下以10 °C·min⁻¹的升温速率升至700 °C,由TCD记录信号。

吡啶红外光谱(Py-IR):称取约10 mg样品压成薄片,在N₂流量10 mL·min⁻¹、350 °C下吹扫2 h,以去除吸附的杂质和水.将温度降至50 °C,采集谱图作为背景.吸附吡啶蒸汽至饱和后,在N₂气氛下依次程序升温至200 °C和350 °C两个温度点并保持1 h,除去弱吸附的吡啶,随后再冷却至50 °C,在1400~1700 cm⁻¹范围内记录谱图.由1540 cm⁻¹和1450 cm⁻¹处特征吸收峰的积分面积确定Brönsted酸和Lewis酸的量。

热重分析(TGA):在N₂气氛下对聚乙烯粉末进行加热,内置天平实时监测样品质量的变化,通过分析曲线变化来判断样品的失重情况、分解温度等信息.起始温度为30 °C,升温速率为5 °C·min⁻¹,升至600 °C后降温.N₂的流量为20 mL·min⁻¹。

1.4 实验方法

本文实验在体积为158 mL微型反应器中进行.首先称取聚乙烯质量 $m_{\text{initial polymer}}$ 为4.0 g,将催化剂与分子筛共0.4 g倒入反应釜罐体中.充入约0.5 MPa的95% H₂/Ar,随后排出,重复操作3次,确保釜内空气全部被置换.接着充入2.0 MPa压力,设定反应温度为260 °C,搅拌速度500 r·min⁻¹,反应时间为6 h,反应结束后自然冷却至室温.若无另外说明,本文工作所用的聚烯烃与催化剂质量比固定为10:1(即4.0 g:0.4 g),反应压力固定为2.0 MPa。

1.5 分析方法

反应结束降至室温后,将反应釜与色谱进气管路相连,采集气体并分析C₁-C₇(C_i, i=1-7)的气相产

物组分,并通过不参与反应的内标Ar进行定量,产率记为Yield_{gas}.随后排出剩余气体,拆开反应釜,向反应釜罐体内加入约30 mL二氯甲烷(CH₂Cl₂)以及精确质量的十氢萘内标物,并用滤膜进行液固分离;其中不溶于CH₂Cl₂的固体(可能发生了部分碳链断裂或者交联的聚合物)为反应残渣,随后烘干称重,记为 $m_{\text{insoluble hydrocarbon}}$,用以评估PE转化程度.取1 μL二氯甲烷、十氢萘和液体产物的混合溶液进样Agilent GC6890N色谱分析检测C₄₊(C_i, i≥4)液相产物组分,通过十氢萘进行定量,记为Yield_{liquid}.计算气相与液相产物的总和,得到总产物的量 $m_{\text{total product}}$, Yield_{total}.

本文实验中所用到的公式包括对转化率、收率、选择性的计算,公式如下:

$$\text{Conversion}(\%) = \left(1 - \frac{m_{\text{insoluble hydrocarbon}}}{m_{\text{initial polymer}}}\right) \times 100\%, \quad (1)$$

$$\text{Yield}_{\text{total}}(\%) = \text{Yield}_{\text{gas}}(\%) + \text{Yield}_{\text{liquid}}(\%), \quad (2)$$

$$\text{Yield}_{C_i}(\%) = \frac{m_{C_i}}{m_{\text{initial polymer}}} \times 100\%, \quad (3)$$

$$\text{Selectivity}_{C_i}(\%) = \frac{m_{C_i}}{m_{\text{total product}}} \times 100\%. \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂的XRD

对不同Pt基催化剂进行XRD测试.由图1(a)可知,三种Pt基催化剂均未出现明显的金属Pt衍射峰,说明未形成可检出的晶体结构.图1(b)显示,当质量比为1:3的0.5%Pt/γ-Al₂O₃纤维与HY(30)使用不同前处理方式混合后,在XRD图中只出现HY(30)分子筛的衍射峰,这与HY(30)占比较高有关.经过球磨、研磨处理后,HY(30)分子筛的衍射峰强度均有所降低,其中球磨方式使HY(30)分子筛的衍射峰强度最低,推测是分子筛结构遭到破坏。

2.2 催化剂的TEM

图2所示为不同Pt基催化剂的电镜图.三种Pt/Al₂O₃催化剂由于γ-Al₂O₃纤维、γ-Al₂O₃和α-Al₂O₃载体相互错落堆叠,电镜图中颜色的深浅程度不能作为判定Pt颗粒的标准,不能准确辨别出Pt颗粒的存在.在高角环形暗场扫描测试中显示Pt分布较少但是并未聚集分布,则说明Pt颗粒较小且分散较好.结合XRD图中未出现明显Pt的衍射峰,表明催化剂中Pt的颗粒小且分散均匀。

2.3 催化剂的物理吸脱附

对不同Pt基催化剂进行N₂-物理吸脱附表征。

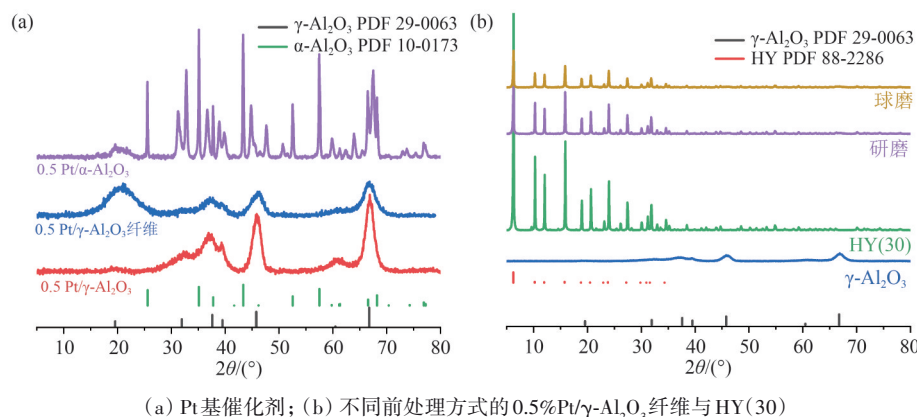
(a) Pt基催化剂; (b) 不同前处理方式的0.5Pt/γ-Al₂O₃纤维与HY(30)

图1 催化剂的XRD图

Fig. 1 XRD images of catalysts

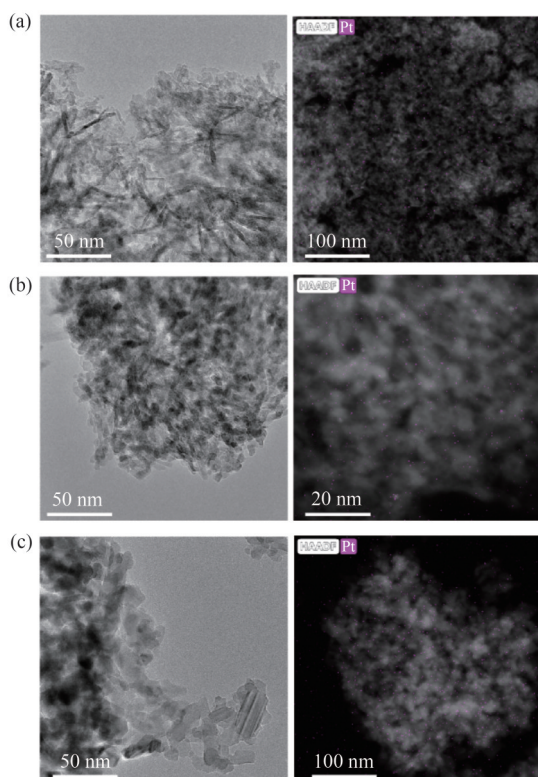
(a) 0.5Pt/γ-Al₂O₃纤维; (b) 0.5Pt/γ-Al₂O₃; (c) 0.5Pt/α-Al₂O₃

图2 Pt基催化剂的STEM图

Fig. 2 STEM images of Pt-based catalysts

图3显示,3种Pt基催化剂呈IV型吸附等温线,属于介孔结构.不同Pt/Al₂O₃催化剂的孔结构测试结果见表1.三个催化剂的孔径均属于介孔范围,0.5Pt/γ-Al₂O₃纤维、0.5Pt/γ-Al₂O₃、0.5Pt/α-Al₂O₃催化剂的孔径分别为11.1、7.6、30.1 nm.

2.4 催化剂的酸性表征

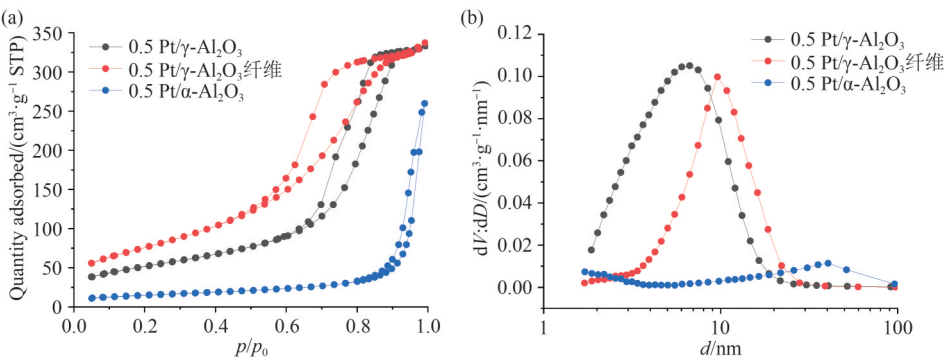
图4(a)、(c)为三种Pt基催化剂以及HY(30)在200 °C的吡啶红外测试结果.约1450 cm⁻¹处为Lewis酸(L酸)特征吸收峰,1540 cm⁻¹处为Brönsted(B酸)特征吸收峰.表2详细列出了各催化剂的酸量特征,

整体而言,与分子筛HY(30)(酸量为188.1 μmol·g⁻¹)相比,Pt基催化剂酸量较少.在这四个催化剂中,0.5Pt/γ-Al₂O₃纤维催化剂B酸含量较多,且L酸含量最高,由吡啶红外测得的总酸量达到56.7 μmol·g⁻¹.

为确认催化剂的酸性特征,对其进行了NH₃-TPD表征.图4(b)中可明显区分出不同催化剂的酸性差异.其中,0.5Pt/γ-Al₂O₃纤维催化剂强酸吸附峰和弱酸吸附峰的峰面积均最大,酸量最多;0.5Pt/γ-Al₂O₃催化剂的酸量分布曲线与其类似,但酸量少于0.5Pt/γ-Al₂O₃纤维催化剂;0.5Pt/α-Al₂O₃的酸量最低.

2.5 Pt基催化剂与HY分子筛催化体系的构建

首先,探究0.5Pt/γ-Al₂O₃催化剂、HY(30)分子筛单独以及同时加入时对PE解聚程度的影响.在不同的催化条件下,PE的转化程度和产物收率表现出较明显的差异(表3,Entry 1-4).在不加入催化剂和分子筛的情况下,PE单独在260 °C下反应6 h几乎没有转化;图5热重分析结果显示,PE分解速率最大时的温度约为460 °C,即260 °C不足以使PE热分解.而单独加入0.5Pt/γ-Al₂O₃催化剂或HY(30)分子筛在该反应条件下的催化效果亦不理想.对于单独加入0.5Pt/γ-Al₂O₃催化剂的实验来说,金属位点仅能活化C—H键.表2显示0.5Pt/γ-Al₂O₃催化剂的酸量很低,由于缺乏酸性位点,可能使得反应停留在碳链脱氢阶段而无法进行有效的C—C断裂.对于单独加入HY(30)分子筛的实验来说,缺乏金属位点参与,亦不能使PE有效转化.当Pt/γ-Al₂O₃与HY(30)同时加入,即金属位点与酸位点同时存在时,收集到了约1.1 g的液体产物.从表3中产物的异构烷烃与正构烷烃比例(I/N)来看,单独使用0.5Pt/γ-Al₂O₃催化剂,即仅有金属位点时I/N很低,酸位点存在时可进行β-断裂和异构化过程,表



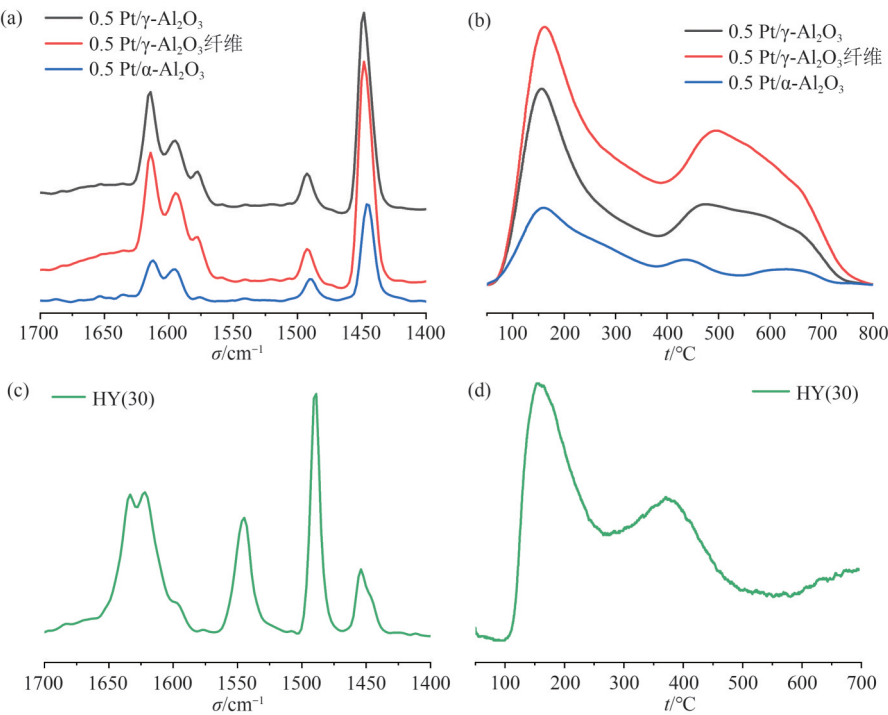
(a) 吸脱附等温线; (b) 孔径分布
图3 Pt基催化剂的N₂-物理吸脱附

Fig. 3 Nitrogen-physicals adsorption-desorption of Pt-based catalysts

表1 Pt/Al₂O₃催化剂的孔结构特征

Tab. 1 Specific surface area and pore structure parameters of Pt-based catalysts

催化剂	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
0.5%Pt/γ-Al ₂ O ₃	186.2	0.5	11.1
0.5%Pt/γ-Al ₂ O ₃ 纤维	276.4	0.5	7.6
0.5%Pt/α-Al ₂ O ₃	53.4	0.4	30.1



(a) Pt基催化剂的Py-IR图谱; (b) Pt基催化剂的NH₃-TPD图谱; (c) HY(30)的Py-IR图谱; (d) HY(30)的NH₃-TPD图谱
图4 Pt基催化剂和HY(30)的酸性表征

Fig. 4 Characterization of the acidity of Pt-based catalysts and HY(30)

表2 Pt/Al₂O₃催化剂和HY(30)的酸量参数

Tab. 2 Acid amount parameters of Pt-based catalysts and HY(30)

催化剂	Total acid ^① (NH ₃)/(mmol·g ⁻¹)	Acid amount ^② (200 °C)/(μmol·g ⁻¹)			Acid amount ^② (350 °C)/(μmol·g ⁻¹)		
		Brönsted	Lewis	Total	Brönsted	Lewis	Total
0.5%Pt/γ-Al ₂ O ₃	1.0	1.3	46.3	47.6	1.0	17.5	18.5
0.5%Pt/γ-Al ₂ O ₃ 纤维	1.7	1.7	54.9	56.7	1.2	21.8	23.0
0.5%Pt/α-Al ₂ O ₃	0.4	1.1	23.0	24.1	0.6	9.0	9.6
HY(30)	767.3	142.9	45.2	188.1	116.9	25.8	142.7

注: ①NH₃-TPD. ②Py-IR.

表3 PE加氢裂解性能测试结果
Tab. 3 PE hydrocracking performance test results

Entry	$m(\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3); m(\text{HY})/\text{g}$	Residue/g	Conversion/%	Yield/%			Selectivity/%				
				Gas	Liquid	Total	$\text{C}_1\text{-C}_4$	$\text{C}_5\text{-C}_{12}$	$\text{C}_{13}\text{-C}_{16}$	C_{17+}	I/N
1	0; 0	4.0	0.1	0.1	—	0.1	12.8	87.2	0	0	2.4
2	0; 0.2	3.3	18.0	2.2	—	2.2	42.9	57.1	0	0	3.6
3	0.2; 0	3.9	2.5	0.3	—	0.3	41.4	58.6	0	0	1.4
4	0.2; 0.2	0.6	83.8	4.4	27.3	31.7	9.3	80.4	10.1	0.2	5.7

Entry	$m(\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{HY})$	Residue/g	Conversion/%	Yield/%			Selectivity/%				
				Gas	Liquid	Total	$\text{C}_1\text{-C}_4$	$\text{C}_5\text{-C}_{12}$	$\text{C}_{13}\text{-C}_{16}$	C_{17+}	I/N
5	1:5	0.8	81.2	7.1	26.7	33.8	13.3	76.9	9.4	0.4	5.7
6	1:3	0.3	93.3	4.5	45.5	50.0	6.8	81.6	11.3	0.3	6.1
7	1:1	0.6	83.8	4.4	27.3	31.7	9.3	80.4	10.1	0.2	5.7
8	3:1	2.4	41.2	2.3	5.8	8.1	15.2	72.8	11.2	0.8	3.8

Entry	前处理方式	Residue/g	Conversion/%	Yield/%			Selectivity/%				
				Gas	Liquid	Total	$\text{C}_1\text{-C}_4$	$\text{C}_5\text{-C}_{12}$	$\text{C}_{13}\text{-C}_{16}$	C_{17+}	I/N
9	搅拌	0.3	93.3	4.5	45.5	50.0	6.8	81.6	11.3	1.3	6.1
10	研磨	0.1	98.3	6.6	62.5	69.1	7.8	88.4	3.8	0	5.2
11	球磨	0.5	86.4	3.2	31.6	34.8	6.7	82.0	11.1	0.2	5.6

Entry	分子筛	Residue/g	Conversion/%	Yield/%			Selectivity/%				
				Gas	Liquid	Total	$\text{C}_1\text{-C}_4$	$\text{C}_5\text{-C}_{12}$	$\text{C}_{13}\text{-C}_{16}$	C_{17+}	I/N
12	HY(30)	0.1	98.3	6.6	62.5	69.1	7.8	88.4	3.8	0	5.2
13	HY(100)	3.7	6.4	0.7	—	0.7	47.2	52.8	0	0	1.7
14	H β (25)	0.1	98.9	10.8	56.2	67.0	24.2	75.8	0	0	3.6
15	HZSM-5(45)	3.4	15.9	8.2	—	8.2	76.8	23.2	0	0	2.0

Entry	催化剂	Residue/g	Conversion/%	Yield/%			Selectivity/%				
				Gas	Liquid	Total	$\text{C}_1\text{-C}_4$	$\text{C}_5\text{-C}_{12}$	$\text{C}_{13}\text{-C}_{16}$	C_{17+}	I/N
16	0.5%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.1	98.3	6.6	62.5	69.1	7.8	88.4	3.8	0	5.2
17	0.5%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纤维	0.1	97.7	3.9	67.1	71.0	6.2	88.1	5.7	0	5.3
18	0.5%Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.5	88.2	3.1	53.7	56.8	5.2	83.3	11.0	0.5	5.4

现为 I/N 升高. 表3呈现了产率的明显差异,说明了 0.5%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂与 HY(30)分子筛同时加入对 PE 降解的正向作用,证明了构建 Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 HY(30)的金属-酸双功能催化剂来实现 PE 加氢裂解的方案是可行的.

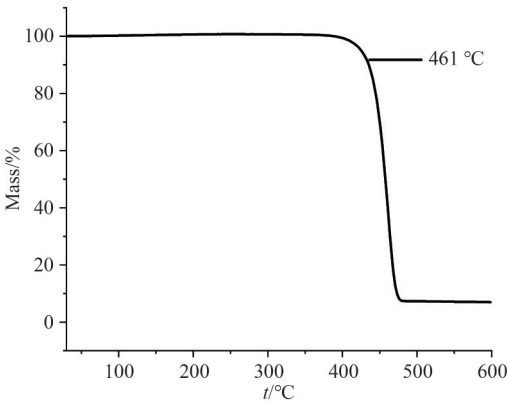


图5 PE 原料的热重分析结果
Fig. 5 TG analysis result of PE

随后改变 0.5%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂与 HY(30)分子筛质量比,探究金属、酸的加入量对 PE 加氢裂解的影响(表 3, Entry 5-8). 文献[14]表明,金属与酸的摩尔比可能对产物的气相、液相的比例以及产物异构化程度产生影响. 测试了催化剂与分子筛质量比为 1:5、1:3、1:1 和 3:1 时的催化效果. 当催化剂质量大于分子筛质量,即质量比为 3:1 时,产物总收率最低,为 8.1%. 由于 HY 加入量较少,酸位点不充足, β -断裂与异构化程度不够,PE 大部分没有转化,此时的 I/N 也最低. 在废塑料加氢裂解的机理中, C^+ 离子的 β -断裂是决速步;在实验中随着分子筛质量进一步增加,PE 转化率也在增加,当质量比为 1:3 时,产物总收率最高(50%). 图 6(a)显示出这种催化剂与分子筛不同质量比之间产率的明显差异.

在确定催化剂与最佳质量比为 1:3 后,进一步探究催化剂、分子筛混合物的前处理方式对 PE 加氢

裂解有怎样的影响(表3, Entry 9–11). 其中研磨法收集到了最多的产物,共2.8 g,产率为69.1%;其次为搅拌法,得到转化产物2.0 g;性能最差的为球磨法处理的混合催化剂,得到产物1.4 g. 相比于直接搅拌,研磨法收集到更多产物的原因可能是,研磨混合后分子筛也参与了还原,能够有效除去商业分子筛中可能残余的模板剂,有利于反应过程中PE与酸位点的接触. 而催化剂与分子筛采用球磨法混合后再还原处理,其催化转化PE为液体燃料的产率最低. 图1(b) XRD结果显示,球磨后分子筛的衍射峰强度下降最多,可能与球磨法破坏了分子筛结构、减少了活性位点数量有关.

相比于直接搅拌,研磨法收集到更多产物的原因是研磨混合后分子筛与催化剂一起进行了还原处理,有助于除去商业分子筛中残余的模板剂,对反应过程中PE与酸位点的接触更有利^[15]. 在相同实验条件下,进行了马弗炉煅烧后的HY(30)分子筛与0.5%Pt/ γ -Al₂O₃催化剂的性能测试,结果如图6所示,反应总产率为66.0%. 高于未煅烧HY(30)分子筛的反应总产率(50.0%),与研磨法混合的催化体系的反应总产率(69.1%)接近. 实验结果显示马弗炉煅烧处理与未处理相比性能的提升,推测是商用分子筛模板剂去除导致的变化. 煅烧、还原等操作可除去模板剂,有利于底物与酸位点的接触,表现为相同条件下产率的提升. 而且研磨法比马弗炉煅烧后的反应性能更佳,说明研磨法可能使得金属位点、酸位点处于更合适的距离,表现为反应产率更高.

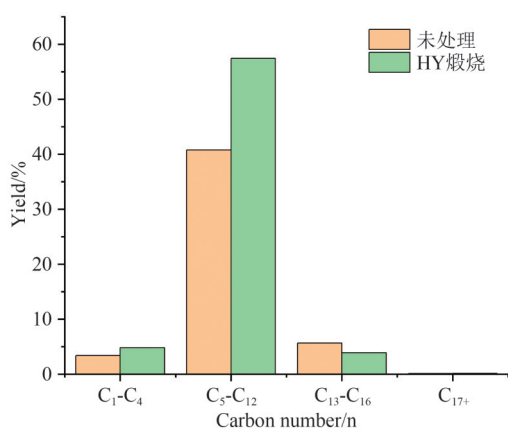


图6 HY分子筛去除模板剂对PE加氢裂解的影响

Fig. 6 The influence of HY zeolite removal template agent on the hydrocracking of PE

接着对不同种类的分子筛进行了性能测试(表3, Entry 12–15). 多种分子筛均能使得PE降解^[16],使用四种不同的分子筛,分别是SiO₂/Al₂O₃摩尔比为30、

100、25和45的HY(30)、HY(100)、H β (25)和HZSM-5(45). 其中HY(100)硅铝比较大,酸量较低,C—C键断裂程度不够,大部分PE没有得到有效转化,总产率小于10%. H β (25)、HY(30)、HZSM-5(45)在硅铝比相似,H β 、HZSM-5分子筛的孔径较小,大分子中间体不能进入孔道内,而孔道内的中间体会过度裂解,导致最终得到更多的气相产物^[11],液体产物倾向于在较大孔径的分子筛上生成^[17]. 使用H β (25)得到的轻质烃C₁–C₄产率达到16.2%,使用HZSM-5(45)得到的轻质烃C₁–C₄产率为8.2%,HY(30)气相产率仅为6.6%. 且HY(30)液相产率为62.5%,总产率达到69.1%,均为最高,在图7(c)中可明显看出使用不同分子筛得到产物的差异.

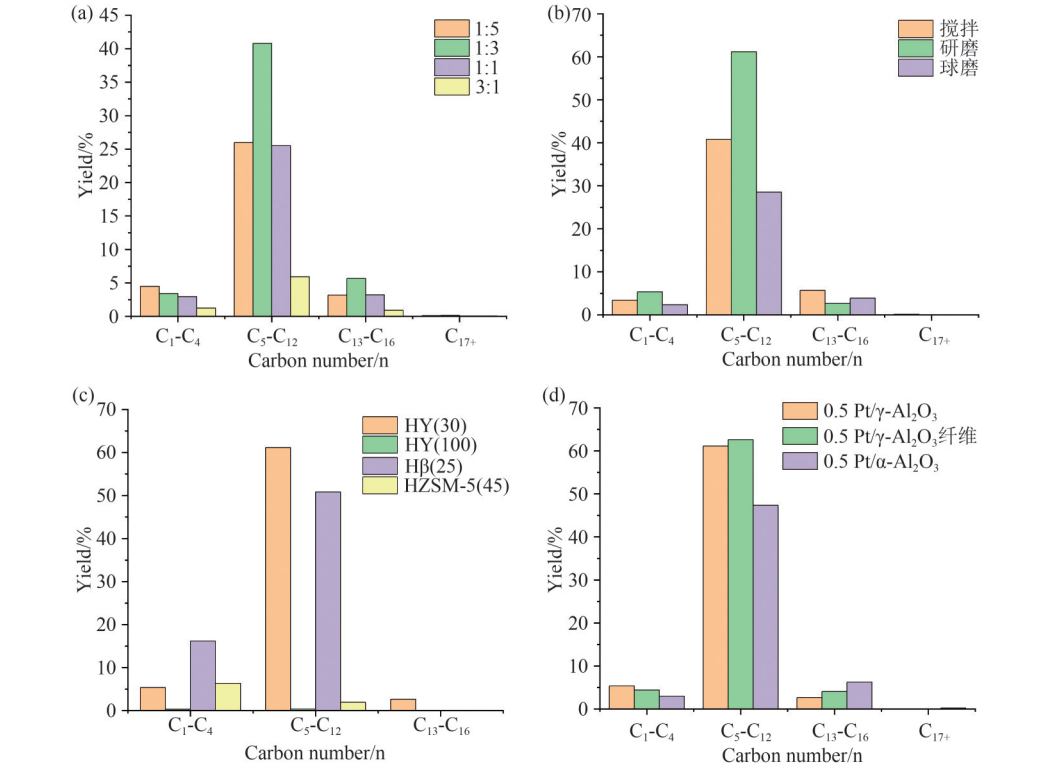
本文最后讨论了不同Pt基催化剂对PE加氢裂解的影响. 测试了三种Pt基催化剂物理混合HY(30)分子筛后催化PE加氢裂解的性能,实验显示出明显的催化性能差异. 结合XRD测试(图1)未发现三种催化剂的Pt物种衍射峰,电镜结果(图2)未发现明显Pt颗粒,说明Al₂O₃载体上负载的Pt颗粒尺寸都较小,分散度较高. 实验结果表明,0.5%Pt/ α -Al₂O₃催化剂的催化性能低于Pt/ γ -Al₂O₃. 在0.5%Pt/ γ -Al₂O₃与0.5%Pt/ γ -Al₂O₃纤维性能比较中,总产率相差不大,其中使用0.5%Pt/ γ -Al₂O₃纤维的液体产物更多. 结合0.5%Pt/ γ -Al₂O₃纤维比表面积更大、酸性更强等特征,因此在本文中,0.5%Pt/ γ -Al₂O₃纤维催化剂与HY(30)分子筛为最优的PE加氢裂解催化体系.

2.6 反应机理

根据PE加氢裂解反应中金属位点、酸位点的作用,结合相关实验结果(图7),对可能存在的加氢裂解机理进行总结(图8). 首先,PE在Pt/ γ -Al₂O₃催化剂的金属位点上脱氢,形成烯烃中间体. 接着,该烯烃中间体扩散到HY分子筛的酸位点上接受H⁺(即质子化),可能形成多种碳正离子中间体. 随后经历 β -断裂,生成一个分子量较小的烯烃和一个分子量较小的碳正离子. 这个较小分子量的碳正离子脱去H⁺后也得到烯烃中间体,与 β -断裂直接生成的烯烃中间体一起扩散到Pt/ γ -Al₂O₃催化剂的金属位点上,进行加氢,生成饱和烃类产物.

3 结论

(1)由Pt/ γ -Al₂O₃与HY(30)构建的金属-酸双功能催化体系能够使PE有效转化.



(a) 不同Pt/Al₂O₃与HY(30)质量比; (b) Pt/Al₂O₃与HY(30)不同前处理方式; (c) 不同种类分子筛; (d) Pt基催化剂

图7 PE加氢裂解反应性能评价

Fig. 7 Catalytic performance of PE hydrocracking

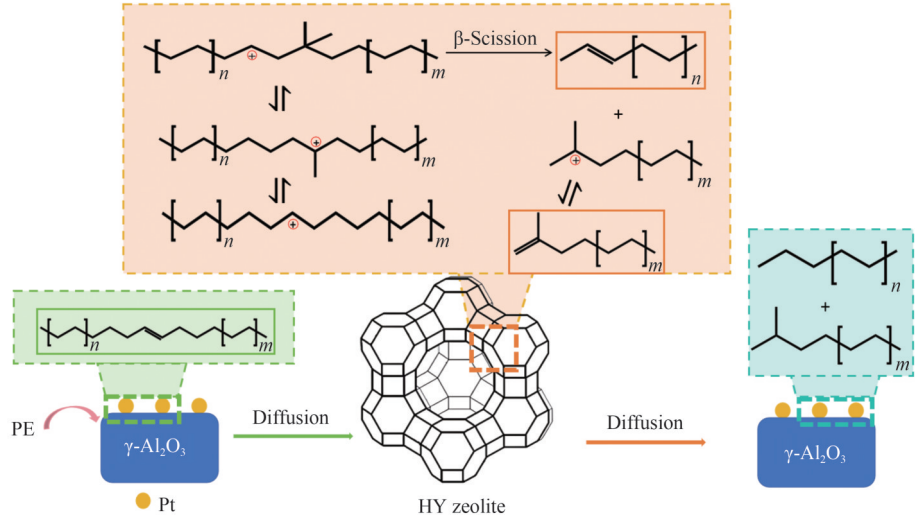


图8 PE在Pt/γ-Al₂O₃催化剂与HY(30)分子筛上加氢裂解机理

Fig. 8 Hydrocracking mechanism of PE on Pt/γ-Al₂O₃ catalyst and HY(30) zeolite

(2)0.5%Pt/γ-Al₂O₃催化剂与HY(30)分子筛最佳质量比为1:3,此时PE加氢裂解的产物总收率为50%。最佳的前处理方式为研磨法,该方式可使分子筛也参与还原,除去商业分子筛中可能残余的模板剂,有利于反应过程中PE与酸位点的接触。

(3)对不同Pt基催化剂和分子筛进行性能测试,结合催化剂的比表面积、孔径、酸性等特征,认为催化性能最优的是0.5%Pt/γ-Al₂O₃纤维催化剂与

HY(30)分子筛催化体系,总产率可达71.0%。

参 考 文 献

[1] Borkar S S, Helmer R, Mahnaz F, et al. Enabling resource circularity through thermo-catalytic and solvent-based conversion of waste plastics[J]. Chem Catalysis, 2022, 2 (12): 3320-3356.

[2] Kwon D. Three ways to solve the plastics pollution crisis[J].

- Nature, 2023, 616(7956): 234-237.
- [3] Geyer R, Jambeck J R, Law K L. Production, use, and fate of all plastics ever made [J]. Science Advances, 2017, 3(7): e1700782.
- [4] Marcilla A, Beltrán M I, Navarro R. Evolution of products during the degradation of polyethylene in a batch reactor [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 86(1): 14-21.
- [5] Kots P A, Liu S, Vance B C, et al. Polypropylene plastic waste conversion to lubricants over Ru/TiO₂ catalysts [J]. ACS Catalysis, 2021, 11(13): 8104-8115.
- [6] Rorrer J E, Ebrahim A M, Questell-Santiago Y, et al. Role of bifunctional Ru/acid catalysts in the selective hydrocracking of polyethylene and polypropylene waste to liquid hydrocarbons [J]. ACS Catalysis, 2022, 12(22): 13969-13979.
- [7] Wang K, Jia R, Cheng P, et al. Highly selective catalytic oxo-upcycling of polyethylene to aliphatic dicarboxylic acid under a mild hydrogen-free process [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(29): e202301340.
- [8] Tian S, Bai R, Gao Z, et al. High-efficiency hydrocracking of polyolefin plastics by controlling intimacy between Pt clusters and zeolite acid sites [J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, 147(33): 30268-30276.
- [9] Cheng K, Smulders L C J, van der Wal L I, et al. Maximizing noble metal utilization in solid catalysts by control of nanoparticle location [J]. Science, 2022, 377(6602): 204-208.
- [10] 王然, 何宝林, 刘光荣, 等. 铂钨双金属纳米催化剂的催化活性 [J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2006, 25(1): 1-4.
- [11] Liu S, Kots P A, Vance B C, et al. Plastic waste to fuels by hydrocracking at mild conditions [J]. Science Advances, 2021, 7(17): eabf8283.
- [12] Li L, Luo H, Shao Z, et al. Converting plastic wastes to naphtha for closing the plastic loop [J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(3): 1847-1854.
- [13] Liu C, Hong J, Zhang Y, et al. Synthesis of γ -Al₂O₃ nanofibers stabilized Co₃O₄ nanoparticles as highly active and stable Fischer-Tropsch synthesis catalysts [J]. Fuel, 2016, 180: 777-784.
- [14] Choi I H, Lee H J, Rhim G B, et al. Catalytic hydrocracking of heavy wax from pyrolysis of plastic wastes using Pd/H β for naphtha-ranged hydrocarbon production [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2022, 161: 105424.
- [15] 熊亚琳, 张煜华, 李金林, 等. 高熵材料及其催化应用的研究进展 [J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2026, 45(2): 255-266.
- [16] Dong Z, Chen W, Xu K, et al. Understanding the structure-activity relationships in catalytic conversion of polyolefin plastics by zeolite-based catalysts: A critical review [J]. ACS Catalysis, 2022, 12(24): 14882-14901.
- [17] Manos G, Garforth A, Dwyer J. Catalytic degradation of high-density polyethylene over different zeolitic structures [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(5): 1198-1202.

(责编&校对 刘钊)