

DOI: 10.19906/j.cnki.JFCT.2021028

## 聚乙烯高压热解及其反应机理研究

顾菁<sup>1,2,3,4,5</sup>, 程磊磊<sup>2</sup>, 王亚琢<sup>1,2,3,4,5</sup>, 张原翔<sup>2</sup>, 袁浩然<sup>1,2,3,4,5,\*</sup>

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640;

2. 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州), 广东 广州 511458; 3. 中国科学院可再生能源重点研究室, 广东 广州 510640;

4. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点研究室, 广东 广州 510640;

5. 佛山市科恒博环保技术有限公司, 广东 佛山 528200)

**摘要:** 塑料废弃物数量日益增加, 实现低能耗、高值化利用是促进塑料废弃物回收利用的关键。在 380 °C 设定温度和  $(1-5) \times 10^5$  Pa 初始压力条件下分别开展聚乙烯高压热裂解和催化热解实验, 记录反应过程温度曲线, 分析聚乙烯高压热裂解/催化热解产物分布。研究结果表明, 反应过程中反应物相态是影响热解反应历程的重要因素; 因反应路径而异, 压力变化对聚乙烯热裂解和催化热解产生不同程度的影响。聚乙烯高压热裂解实验过程中存在飞温现象, 飞温峰值随初始压力的增加呈现单调增加的趋势; 峰值温度的升高带来聚乙烯断链程度的加深, 即获得更多小分子量产物。在相同设定温度和初始压力条件下的聚乙烯高压催化热解实验中不存在飞温现象, 利用锌负载的 ZSM-5 催化剂实现聚乙烯高选择性制备芳香烃, 液体产物中单环芳烃占比达 82.53%, 积炭产率在 1.5% 以下。

**关键词:** 聚乙烯; 高压; 热裂解; 催化热解; 飞温现象

中图分类号: X705

文献标识码: A

## High-pressure pyrolysis and its mechanism of polyethylene

GU Jing<sup>1,2,3,4,5</sup>, CHENG Lei-lei<sup>2</sup>, WANG Ya-zhuo<sup>1,2,3,4,5</sup>, ZHANG Yuan-xiang<sup>2</sup>, YUAN Hao-ran<sup>1,2,3,4,5,\*</sup>

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences (CAS), Guangzhou 510640, China;

2. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Guangzhou), Guangzhou 511458, China;

3. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China;

4. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China;

5. Foshan Kehengbo Environmental Protection Technology Co. LTD, Foshan 528200, China)

**Abstract:** With the increasing waste disposal problems, high-value utilization technology using less energy is important to incentivize better recycling of plastic waste. Polyethylene high-pressure thermal cracking and catalytic pyrolysis experiments were conducted at a set temperature of 380 °C and low initial pressures  $(1-5) \times 10^5$  Pa. The process temperature curves were recorded and the hydrocarbon distribution of products was analyzed. The results suggest that the phase state in the pyrolysis system is a critical issue for reaction pathways. Thus, the pressure changes have different effects on the thermal cracking and catalytic pyrolysis of polyethylene. There is a phenomenon of thermal runaway during the polyethylene high-pressure pyrolysis process. The peak temperature represents a monotonous increase with the increasing initial pressure; the higher peak temperature leads to deeper cracking of polyethylene, giving more low-molecular-weight products. In the high-pressure catalytic pyrolysis experiments under the same other conditions, no thermal runaway is observed. The Zn-supported ZSM-5 catalyst converts polyethylene into aromatics, and the selectivity for monocyclic aromatics in the liquid phase is up to 82.53%. Moreover, the coke yield is less than 1.5%.

**Key words:** polyethylene; high pressure; thermal cracking; catalytic pyrolysis; thermal runaway

塑料具有易塑性、化学稳定性、绝缘性等优异性能, 已广泛应用于人类生产生活的诸多方面<sup>[1]</sup>。

据统计, 截至 2015 年, 全球塑料生产总量已达 63 亿吨<sup>[2]</sup>。另有学者预测, 目前, 塑料年产量增长

Received: 2020-10-21; Revised: 2020-11-27

\* Corresponding author. E-mail: yuanhaoran81@gmail.com.

The project was supported by the National Key Research and Development Program of China (2018YFC1901200), National Natural Science Foundation of China (51976223) and Key Special Project for Introduced Talents Team of Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Guangzhou) (GML2019ZD0101).

国家重点研发计划项目(2018YFC1901200), 国家自然科学基金(51976223)和南方海洋科学与工程广东省实验室(广州)人才团队引进重大专项(GML2019ZD0101)资助

率约 4%，这意味着将有更多的塑料废弃物产生<sup>[3]</sup>。由于塑料丢弃后在自然条件下难以降解，不恰当的处置将产生一系列的环境问题。统计数据表明，仅约 9% 的塑料废弃物被循环利用，12% 经焚烧处理，79% 流入陆地及海洋生态系统<sup>[2]</sup>。目前，塑料废弃物的回收利用方式主要包括机械回收和化学回收<sup>[4-6]</sup>。机械回收是指塑料废弃物经熔融再生过程，直接加工为性能相近的塑料产品<sup>[7]</sup>。塑料经反复熔融再生后性能降低，直至达不到产品品质，因此，该技术不能作为消除白色污染的最终方式<sup>[8,9]</sup>。化学回收是塑料废弃物经化学转化制备燃料、单体或化工原料的方式<sup>[10]</sup>。塑料作为一种石油基产品，其单体来自于石油烃类<sup>[11]</sup>。将塑料废弃物通过热解途径制备燃油和化工原料，不仅帮助解决白色污染问题，而且有助于缓解可能面临的碳源短缺问题<sup>[12]</sup>。

塑料热解技术是指在缺氧环境中利用高温条件使聚合物长链分子分解为小分子的热处理技术，其产物包括单体、燃油或化工原料<sup>[13,14]</sup>。很多研究者在常压条件下探究温度、停留时间等因素对塑料热解产物分布的影响规律，而较少涉及压力对反应过程机理的影响<sup>[15,16]</sup>。在现有公开文献中，对塑料高压热裂解/催化热解机理的阐述尚不完整。Murata 等<sup>[17]</sup>采用连续搅拌釜反应器对 HDPE 进行高压热裂解实验，实验结果表明，随着压力自  $1 \times 10^5$  Pa 升至  $8 \times 10^5$  Pa，在 410 °C 温度条件下，气体产率自 6% 增至 13%；在 440 °C 温度下，气体产物质量分数自 4% 增至 6%，表明压力在较低的温度下产生更大影响。此外，液体产物的分子量随着压力升高而降低。Murata 等<sup>[17]</sup>也提出高压条件对双键形成具有重要影响；在热裂解过程中，压力条件直接影响碳链的末端断裂，但不影响随机断裂。Kumari 等<sup>[18]</sup>采用高压釜反应器在 410–430 °C、 $(1.1-3.6) \times 10^6$  Pa 高压条件下对聚乙烯进行高压热裂解实验。实验结果表明，高压条件影响液体产物组分分布，液体产物中含更多异构烷烃、环烷烃以及芳香烃。可见，在未使用催化剂的情形下，高压条件提高了燃油辛烷值，使之更接近机动车燃油标准。Onwudili 等<sup>[19]</sup>使用高压釜进行聚乙烯热裂解实验，获得的产物变化趋势同 Kumari 的结论<sup>[18]</sup>基本一致，即高压条件下得到更高的芳香烃与焦炭产量。Cheng 等<sup>[20]</sup>采用高压釜反应器，在较大梯度压力范围内进行聚乙烯热裂解实验，发现该过程中存在的飞温现象，但目前的研究未涉及到较低压力条件。此外，压力条件对

聚乙烯催化热解过程机理以及产物分布的影响亦未得到充分的研究。

本研究首先在 380 °C 和  $(1-5) \times 10^5$  Pa 初始压力下进行聚乙烯高压热裂解实验，获得该过程温度曲线，旨在说明压力条件对飞温初始点和峰值点的影响规律。在  $(1-5) \times 10^5$  Pa 初始压力范围内进行聚乙烯催化热解实验，通过获取试验过程温度曲线以及产物分布结果，探讨压力条件对聚乙烯催化热解过程的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

实验所用原料 LDPE 购买自 Sigma-Aldrich 公司。LDPE 特性如表 1 所示，元素分析结果如表 2 所示。

表 1 实验原料的 LDPE 特性  
Table 1 Property of LDPE feedstock

Form	Powder
Molar mass	average $M_n \sim 1700$ by GPC average $M_w \sim 4000$ by GPC
Viscosity	1.5 Poise (25 °C, Brookfield Thermosel) (lit.)
Melting point	92 °C
Acid number	<0.05 mg KOH/g
Transition temp	softening point 106 °C (ring and ball)
Density	0.92 g/mL at 25 °C

表 2 实验原料 LDPE 元素分析  
Table 2 Ultimate analysis of LDPE feedstock

Raw material	Ultimate analysis w/%				
	C	H	N	S	O
LDPE	85.22	14.08	0	0	0

实验所用 ZSM-5 沸石分子筛催化剂购买自 Alfa Aesar 公司，铵基，硅铝比 23，记作 NH<sub>4</sub>-ZSM-5。NH<sub>4</sub>-ZSM-5 催化剂在烘箱内 120 °C 下干燥 12 h 后，在管式炉内焙烧空气流量为 30 mL/(min·g) 催化剂，以 3 °C/min 的升温速率加热到 120 °C，保温 2 h，再以 1 °C/min 的升温速率加热到 550 °C，保温 4 h 后，制得 H-ZSM-5 催化剂。H-ZSM-5 催化剂在硝酸锌溶液中等量浸渍，然后经上述干燥和焙烧程序，得到质量分数 2% 锌负载量的沸石催化剂，记作 Zn(2)-ZSM-5。

### 1.2 实验设备及操作

聚乙烯高压热裂解和催化热解试验装置如图 1 所示，由 100 mL Parr 4590 微型反应器、PID 温控仪、高压氮气供气装置、电脑(记录温度曲线)等

四部分组成。温度由J型热电偶进行测量,通过数据线连接反应控制器与电脑,记录实验过程中的温度数据,形成反应过程温度曲线。采用压力表测量压力值。高压釜配备磁力搅拌器,实验过程中转速设置为200 r/min。每次实验聚乙烯样品用量为 $(9.3 \pm 0.05)$  g,催化热解实验中催化剂与聚乙烯的质量比为1:20。实验开始前,先用氮气吹扫反应釜20 min,保证实验过程中的惰性气氛,再将高压氮气充入釜体至设定初始压力值,关闭进气阀3与出气阀6,然后以约15 °C/min的加热速率将反应器加热至预设温度值。实验温度达到最高值后,摘掉加热器,反应釜经空气冷却至室温。高压系列实验中,采用集气袋收集气体产物,在釜体内收集其他产物。试验温度均设定为380 °C,聚乙烯高压热裂解实验记录为“P-初始压力”,高压催化热解试验记录为“C-初始压力”。每组实验进行三次以观察实验误差。

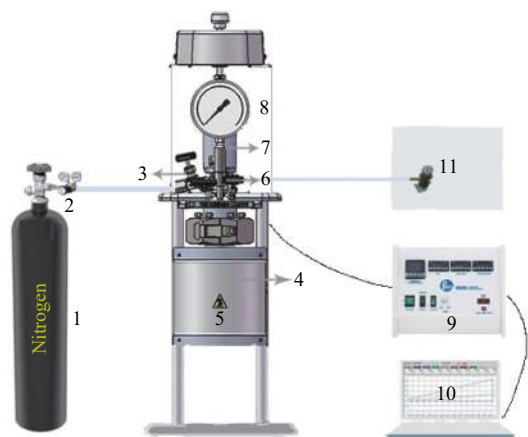


图1 聚乙烯高压热解实验装置

Figure 1 Polyethylene high-pressure pyrolysis experimental device

- 1: nitrogen cylinder; 2: reducing valve; 3: gas inlet valve;  
4: cylinder; 5: heater assembly; 6: gas release valve;  
7: magnetic agitator; 8: pressure gage; 9: reactor controller;  
10: computer; 11: gas collecting unit

### 1.3 产物产率计算

本文实验条件下,聚乙烯热裂解产物主要为液体、气体和固体蜡质。收集并称量反应釜内的液体和固体产物,其产率分别由式(1)和式(2)计算,气体产率根据差减法由式(3)计算得出。

$$Y_L = m_L / m_{LDPE} \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_S = m_S / m_{LDPE} \times 100\% \quad (2)$$

$$Y_G = 1 - Y_L - Y_S \quad (3)$$

式中, $m_{LDPE}$ 、 $m_L$ 和 $m_S$ 分别为热裂解原料、液体和固体的质量。

聚乙烯催化热解产物包括气体、液体、催化剂积炭和残余物,残余物是指未经催化热解或热解不完全的原料残余,包括未热解的聚乙烯和热解不完全的聚乙烯蜡。收集液体和残余物,分别由公式(4)和(5)计算得到两者产率。采用热重燃烧法计算催化剂积炭质量 $m_C$ ,积炭产率由公式(6)计算。气体产物由差减法(式(7))计算得到。

$$Y_L = m_L / m_{LDPE} \times 100\% \quad (4)$$

$$Y_R = m_R / m_{LDPE} \times 100\% \quad (5)$$

$$Y_C = m_C / m_{LDPE} \times 100\% \quad (6)$$

$$Y_G = 1 - Y_L - Y_R - Y_C \quad (7)$$

### 1.4 催化热解产物测试方法

采用热分析仪(SDT650)对分子筛催化剂积炭量进行测定。称量约5 mg积炭催化剂样品置入仪器内,载气为空气(氧化剂),流量为50 mL/min,以15 °C/min的升温速率自25 °C室温升至800 °C,记录升温过程的热重曲线。该过程中失重量即为积炭量,再依样品质量占所有积炭催化剂质量的比例计算得出所有积炭产物量。

采用炼厂气相色谱仪(TRACE 1300ISQ)测定气体产物分布,其配备有两个热导检测器(TCD)和一个氢火焰离子化检测器(FID)。使用标准气(含 $C_{1-6}$ 烃类气体和氢气)进行标定,对所有气态产物进行定性及定量分析。

液态产物分布采用气相色谱质谱联用仪(Agilent 7890N)进行测定。色谱条件:HP-5毛细管色谱柱(30 × 0.25 mm ID);样品量1 μL;氮气作为载气,流量0.8 mL/min;GC炉温在40 °C保持5 min,然后以7 °C/min升温至290 °C,保持10 min。质谱方法:电离方式EI;电离能70 eV;离子源温度230 °C。与NIST 14质谱谱库进行比较,对化合物种类进行定性,通过计算色谱峰面积比例进行半定量分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚乙烯高压热裂解/催化热解过程分析

聚乙烯高压热裂解/催化热解过程的温度和压力参数如表3所示。图2(a)–(e)表示高压热裂解反应过程温度曲线及其一阶微分(表示实验过程升温速率)。在聚乙烯高压热裂解过程中,依据PID温控程序,本实验加热速率约为15 °C/min。然而,在相同的输入功率下,出现升温速率急剧增加的现象,P-5的升温速率已超过100 °C/min(见图2(e)的温度一阶微分曲线)。

表 3 聚乙烯高压热裂解/催化热解过程参数

Table 3 Process parameters of polyethylene high-pressure pyrolysis and high-pressure catalytic pyrolysis

Entry	Starting value of thermal runaway/ $^{\circ}\text{C}$	Peak temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Peak pressure/ $10^5$ Pa	Final pressure at room temperature/ $10^5$ Pa	Partial pressure of gaseous product at room temperature/ $10^5$ Pa
P-1	~293	417.8	9.5	4	3
P-2	~303	427.0	15	5	3
P-3	~303	437.6	18	6.5	3.5
P-4	~305	450.0	22	7.5	3.5
P-5	~311	452.3	24	9	4
C-1	—	380.3	34.5	12	11
C-2	—	381.9	39	13	11
C-3	—	383.3	43.5	13.5	10.5
C-4	—	383.1	50	15	11
C-5	—	381.0	52	16.5	11.5

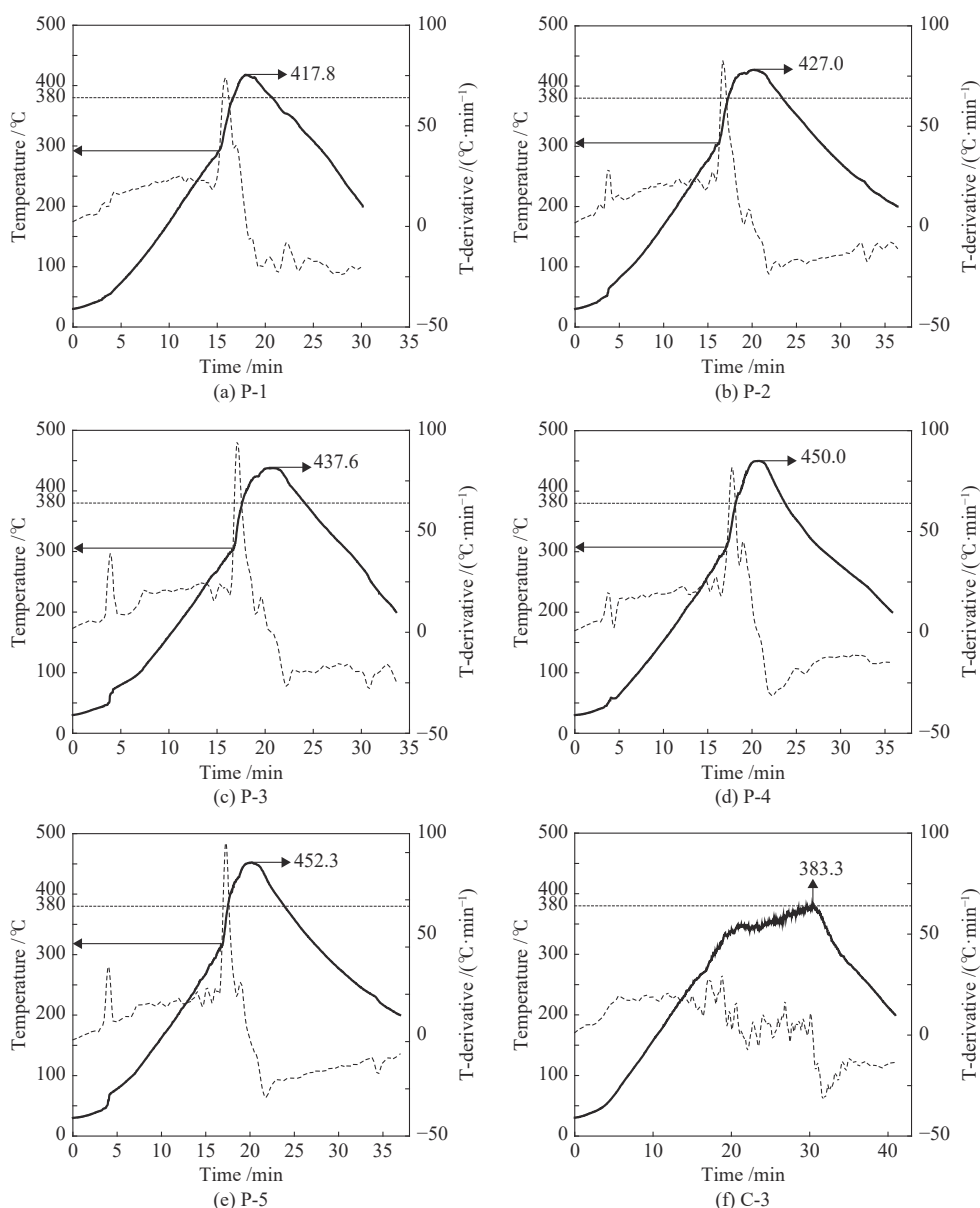


图 2 聚乙烯高压热裂解(a)-(e)和高压催化热解过程(f)温度曲线

Figure 2 Temperature curves of polyethylene high-pressure pyrolysis (a)-(e) and high-pressure catalytic pyrolysis (f) processes

通过对热量输入指示灯的观察,由于PID温控程序的设定,在达到380℃温度之前,加热器即已停止向反应器的热量输入,然而反应系统温度大幅超过设定温度。随着初始压力自 $1 \times 10^5$  Pa增加至 $5 \times 10^5$  Pa,温度峰值自417.8℃单调增加至452.3℃,可见反应放热量随压力增加而增加。这可能是因为反应过程中,更高的压力使更多反应物集聚在反应器底部,更多数量烯烃在高含量自由基引发下发生聚合反应,放出更多热量。此外,实验P-1的飞温起始值仅为293℃;随着初始压力增加,飞温起始值基本呈现单调增加的趋势,原因可能是压力的升高使聚乙烯相变温度升高,进一步影响放热反应的发生。从表3可以看出,随着压力升高,反应过程的峰值温度升高,室温下气体产物的分压基本呈现增加的趋势,意味着生成更多的气体产物。

从表3和图2(f)中可以看出,飞温现象不存在于聚乙烯高压催化热解过程。由于不同压力条件下的过程温度曲线基本相同,在此仅示出C-3的反应过程温度曲线。由于该过程反应物经催化作用生成单环芳烃等小分子产物<sup>[21]</sup>,不存在烯烃聚合反应;生成的少量烯烃分子一方面由于含量较低;另一方面它们将挥发至反应器上部而没有长时间以液相形式集聚在反应器底部。因此,与聚乙烯高压热裂解过程相比,催化热解过程无明显的放热现象发生。随着高压催化热解反应进行,反应过程升温速率有所降低,同样表明该过程基本以吸热反应为主。此外,从表3可以看出,高压催化热解过程气体产物分压明显高于高压热裂解实验,表明由于聚乙烯经催化过程生成更多气体产物。

## 2.2 聚乙烯高压热裂解/催化热解产物产率

聚乙烯高压热裂解实验产物产率如图3(a)所示,高压热裂解产物主要包括气体、液态油类和裂解不完全的蜡质产物。在P-1实验中,主要产物为54%的蜡质产物;随着初始压力增加至 $3 \times 10^5$  Pa,蜡质产物产率逐渐降低至41.0%;在P-4和P-5两组实验中则未出现蜡质产物,说明蜡质产物被进一步裂解为液态油类和气体小分子产物。随着初始压力自 $1 \times 10^5$  Pa增至 $5 \times 10^5$  Pa,气体产率自2.5%增加至5.0%,该增加趋势与表3中室温下气体产物分压的变化趋势一致。随着初始压力自 $1 \times 10^5$  Pa增加至 $4 \times 10^5$  Pa,液态油类自43.2%增加至95.7%;由于P-5实验的液态油类继续裂解为气体产物,其液态油类产率较P-4稍有降低。可见,随着初始压

力增加,热裂解产物趋向于轻质分布;这是因为更高的压力带来飞温幅度和温度峰值的增加,间接对聚乙烯裂解程度造成影响。对压力因素而言,一方面,压力的提高引起烯烃聚合反应和自由基再结合反应,形成更长的链烃;另一方面,烯烃聚合反应放热,在一定程度上提高了反应温度,引起链烃进一步断链生成更多小分子气体<sup>[22]</sup>。综合考虑,后者的影响更为显著。因此,本实验中的高压条件通过烯烃聚合反应放热间接提高了反应温度,引发烃类深度裂解,进而提高了气体产量。反应过程温度则是影响反应物断链的直接因素,反应温度的提高导致聚乙烯断链程度加深。应该提出的是,由于蜡质产物和液态油类在分离过程中难以分离彻底,故这两类产物测得的产率误差较大。

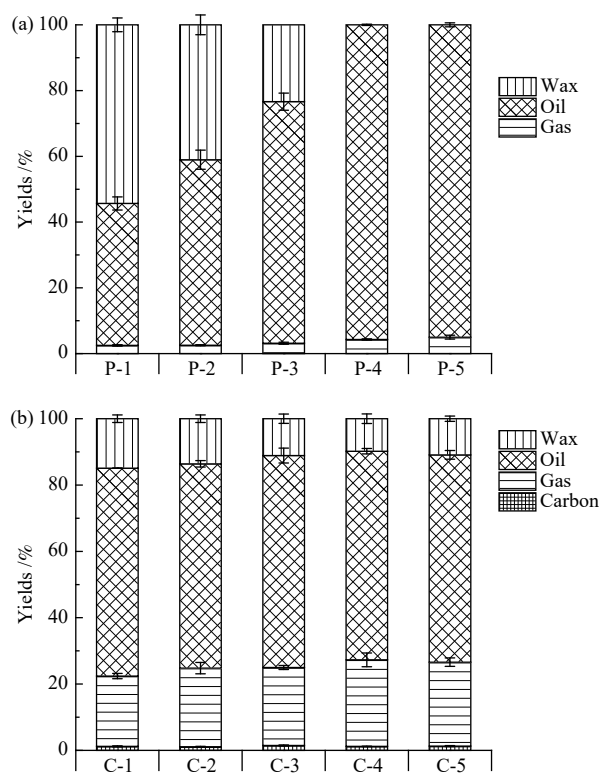


图3 聚乙烯高压热裂解(a)和催化热解(b)实验产物产率  
Figure 3 The product yields of polyethylene high-pressure pyrolysis (a) and catalytic pyrolysis (b) experiments

聚乙烯高压催化热解实验产物产率如图3(b)所示,催化热解产物包括气体、液态油类、热解残余物(蜡质产物)和催化剂积炭。由于本研究采用较低的温度条件及催化剂酸强度,进而避免了相当部分聚乙烯的深度断链,因此气体产率较低,不同压力系列实验的气体产率在21.2%–26.1%;液态油类产率在61.6%–63.9%。此外,每次实验的积炭产率均较低,在1.5%以下,这一方面是由于原

始催化剂经两次焙烧后,降低催化剂活性位点的酸强度,进而使芳烃缩合反应失去很多有效的催化活性位点,抑制了积炭形成;另一方面,由于采取了适当的压力条件,聚乙烯在反应器底部依次经断裂、环化、芳构化反应生成单环芳烃后,挥发至反应器上部,生成的单环芳烃与催化剂不再进行密切接触,从而避免芳烃缩合反应,使积炭产率维持在较低水平。由图 3 可见,与高压热裂解相比,在聚乙烯高压催化热解实验中,压力条件对产物产率的影响并不显著,与 Mosio 等<sup>[23]</sup>的研究结果一致,这是因为聚乙烯在达到沸点温度之前即发生催化反应生成小分子量产物;在不同压力系列实验中,压力对反应过程中聚乙烯反应物和中间产物的相态变化未发生显著影响,因此,在本研究的压力条件变化范围内,产物产率并未受到压力因素的显著影响。

## 2.3 聚乙烯高压热裂解/催化热解产物分布

### 2.3.1 聚乙烯高压热裂解产物分布

表 4 为不同压力条件下的气体产物组成。高压热裂解实验的气体产物包括甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯以及少量保留在气相中的 C<sub>4-6</sub> 烃类。从表 4 中可以看出,随着初始压力自  $1 \times 10^5$  Pa 增加至  $5 \times 10^5$  Pa,氢气、甲烷和乙烷总体上表现出上升趋势,这是因为压力提高导致反应终温的增加,引起链烃进一步断裂,与此对应的是较大分子烷烃气体的降低趋势。随着设定压力增加,乙烯比例先增后降,其他烯烃气体总体上呈现降低趋势,这可能是由于小分子烯烃气体或其活性前驱体在液相区域扩散困难,从而与其他分子发生聚合、双烯合成等二次反应生成较大分子产物。

表 4 聚乙烯高压热裂解气体产物组分分布  
Table 4 Gas products distribution obtained from the high-pressure pyrolysis of LDPE

Runs	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
Hydrogen	3.84	5.04	5.88	7.54	8.61
Methane	24.26	25.69	26.74	26.28	29.00
Ethane	19.01	20.53	20.62	21.31	21.44
Ethylene	7.26	7.43	8.53	7.69	7.59
Propane	18.23	16.26	15.37	16.12	14.12
Propene	15.25	14.19	14.12	13.14	11.67
C <sub>4</sub> alkanes	5.66	5.20	4.09	3.57	3.63
C <sub>4</sub> olefins	5.56	4.85	3.75	3.64	3.11
C <sub>5+</sub> hydrocarbons	0.94	0.81	0.91	0.71	0.83

note: the temperature set in the above table is 380 °C; X in the label "P-X" is the initial pressure value

图 4 为聚乙烯高压热裂解液体产物色谱图。本研究中液体产物划分为正构烷烃、异构烷烃、环烷烃、 $\alpha$ -烯烃、环烯烃、其他烯烃和芳香烃等七类,族组成见表 5。对于 P-1 实验而言,液体产物主要含有正构烷烃和  $\alpha$ -烯烃,分别占 67.59% 和 24.59%,该实验液体产物中未检测到异构烷烃、环烯烃和芳香烃组分。P-2 实验产物中  $\alpha$ -烯烃含量降低至 22.97%,此外,检测到异构烷烃、环烯烃和芳香烃的存在。随着初始压力继续增加,异构烷烃、环烷烃、环烯烃和芳香烃组分含量基本呈现增加趋势,正构烷烃呈现降低趋势。Kumari 等<sup>[18]</sup>也报道了随着压力变化相似的液态组分变化趋势。在相同的初始温度 380 °C 条件下,随着初始压力自  $1 \times 10^5$  Pa 升高至  $5 \times 10^5$  Pa,实验终温的升高引发链烃深度断链,油产物平均碳数自 14.12 逐渐降至 11.05。对脂肪烃基聚乙烯而言,更高的反应温度导致碳链的进一步断裂<sup>[24]</sup>,从而生成更多不饱和度大于 0 的烃类产物,这些产物主要包含烯烃和环烷烃<sup>[20]</sup>。正是由于反应峰值温度的升高引起烃类的深度裂解,最终产生更多不饱和度大于 0 的产物,烷烃比例自 67.59% 逐渐降低至 64.14%。然而,随着初始压力增加,由于部分烯烃前驱物转变为环烷烃,烯烃比例降低。芳香烃随着压力升高而不断增加,这些芳香烃来源于环烷烃和环烯烃的脱氢反应<sup>[25]</sup>。

### 2.3.2 聚乙烯催化热解产物分布

表 6 为聚乙烯高压催化热解气体产物组分分布。从表 6 中可以看出,气体产物主要由氢气与 C<sub>1-4</sub> 小分子烷烃气体组成。在该实验中,少量氢气由聚乙烯热解过程中 C-H 键的断裂产生,更大比例氢气则由环烃脱氢过程生成,此外,芳烃缩合过程亦将产生少量氢气。由于单环芳烃与氢气均为高附加值的产物,促进反应过程中单环芳烃的形成将产生良好的效果。与烷烃气体相比,本实验中烯烃气体占比较低,这是因为小分子烯烃较不稳定,主要发生双烯合成反应生成芳香烃<sup>[26]</sup>,另有少量小分子烯烃气体发生齐聚反应<sup>[27]</sup>。此外,气体产物中丙烷含量远高于甲烷和乙烷,这是因为碳正离子在发生  $\beta$  断裂后生成较短碳链,直到形成的 C<sub>3</sub> 和 C<sub>4</sub> 碳正离子不能继续生成 C<sub>1</sub> 和 C<sub>2</sub> 碳正离子。随着压力的升高,氢气基本呈现降低的趋势,这是因为受催化剂数量所限,更多沉积在反应器底部的反应物超越有限催化剂的承载能力,只进行有限的断链和芳构化反应,生成有限的较小分子气体和氢气。

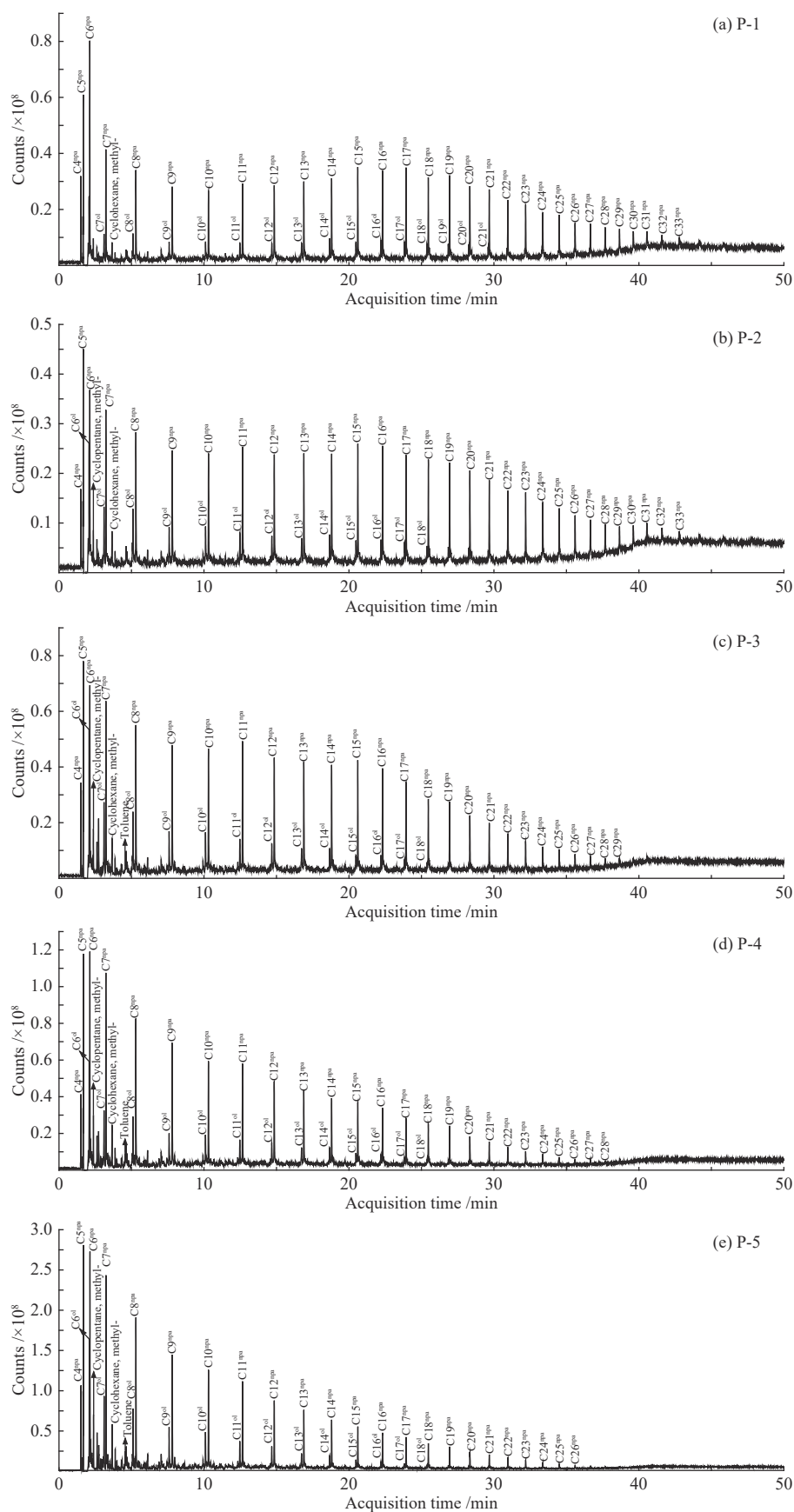


图 4 聚乙烯热裂解液体产物 GC-MS 色谱图 (npa: 正构烷烃, ol:  $\alpha$ -烯烃)

Figure 4 GC-MS chromatograms of liquid products obtained from the thermal cracking of polyethylene (npa: *n*-paraffins, ol:  $\alpha$ -olefins)

表 5 聚乙烯高压热裂解液体产物组分分布

Table 5 Liquid products distribution obtained from the high-pressure pyrolysis of LDPE

Runs	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
<i>n</i> -Paraffins	67.59	66.37	65.18	65.25	64.14
Isoparaffins	—	0.38	0.95	1.14	1.18
Cycloparaffins	5.73	5.76	5.67	6.27	8.59
$\alpha$ -olefins	24.59	22.97	21.48	19.57	18.01
Cycloolefins	—	1.56	2.58	3.41	3.27
Other olefins	2.09	2.23	2.49	2.19	2.54
Aromatics	—	0.73	1.65	2.17	2.27
Average carbon number	14.12	13.57	12.84	11.16	11.05

note: the temperature set in the above table is 380 °C; *X* in the label “P-*X*” is the initial pressure value

表 6 聚乙烯催化热解气体产物组分分布

Table 6 Gas products distribution obtained from the catalytic pyrolysis of LDPE

Runs	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
Hydrogen	26.27	24.98	23.51	19.82	20.26
Methane	6.82	6.29	5.37	6.03	5.88
Ethane	4.83	4.92	5.15	5.08	5.39
Ethylene	4.25	3.49	2.49	2.09	1.96
Propane	32.02	34.82	36.85	39.77	39.37
Propylene	7.58	5.28	4.26	3.92	3.00
Butane	5.18	6.26	6.44	7.09	7.26
Isobutane	7.17	9.18	10.49	11.52	11.56
C <sub>4</sub> olefins	3.36	2.47	2.76	1.79	2.26
C <sub>5+</sub> hydrocarbons	2.52	2.31	2.68	2.89	3.06

note: the temperature set in the above table is 380 °C; *X* in the label “P-*X*” is the initial pressure value

图 5 为聚乙烯高压催化热解液体产物色谱图, 液体产物组分分布见表 7。从表 7 中可以看出, 这些实验中的液体产物主要为芳香烃, 占比 79.21%–84.51%, 其中, 单环芳烃占比 77.52%–82.53%, 可见本研究实现高选择性制备芳香烃产物。在单环芳烃中, 附加值高的甲苯和二甲苯为主要产物, 苯、乙苯含量较低。此外, 液体产物中含有少量的正构烷烃、异构烷烃、链烯烃、环烷烃以及环烯烃等。随着压力增加, 液体中芳烃含量基本呈现降低趋势, 其他烃类含量呈现增加趋势, 这是由于压力致使更多的反应物停留在反应器底部, 而受到催化剂数量的限制, 反应物在和催化剂有限的接触时间内, 部分反应物没有完成芳构化过程。在聚乙烯高压催化热解实验中, 随着加热温度的升高, 聚乙烯首先在催化剂表面经酸性位点催化发生断链反应, 生成的小分子碳链继续在

催化剂表面或进入催化剂孔道内部发生环化、脱氢等芳构化反应生成单环芳烃<sup>[28]</sup>。由于苯、甲苯等单环芳烃沸点较低, 生成后即挥发脱离反应器底部催化剂, 而未继续与催化剂活性位点接触发生芳烃缩合反应, 因此, 避免了多环芳烃和积炭的生成。如上分析, 该过程不出现自由基引发的烯炔聚合反应过程, 因此, 无飞温现象发生。

#### 2.4 聚乙烯高压热裂解/催化热解反应机理

图 6(a) 给出了聚乙烯高压热裂解过程中的典型反应, 聚合物热裂解的主要反应是 C–C 键的断裂<sup>[29]</sup>, 该反应产生更小的中间产物自由基(步骤 1、2、3 和 4)。此外, 存在许多二次反应, 包括进一步断键、脱氢反应、再结合反应、异构化反应、环化反应、双烯合成反应等。共价键均裂得到的部分自由基经加氢后生成烷烃分子(步骤 6、10 和 13), 部分失去氢自由基成为烯炔产物(步骤 7)。由于聚乙烯热裂解初期产生大量长链烃类, 聚集于反应器底部; 压力的提高则使更多反应物以液相形式存在于反应器底部。稠密的液体阻碍液相区域内形成的小分子的扩散和逃逸, 使它们有机会与先前形成的自由基进行反应。在自由基的引发下, 部分烯炔发生聚合反应释放热量, 温度升高造成大分子烃类的进一步裂解, 直至反应系统达到吸热和放热平衡。在  $(1-5) \times 10^5$  Pa 初始压力下, 由于压力增加导致液相区域反应物数量增加, 更多生成的烯炔参与聚合反应, 飞温幅度亦随之增加; 更高的反应温度促进聚乙烯 C–C 键的深度断裂, 使产物趋向于轻质分布。此外, 更高的压力使更多反应物聚集于反应器底部, 反应物在聚集态下更易发生环化、异构化和双烯合成反应, 因此, 生成更多环烷烃、环烯炔和异构烷烃, 同时烯炔含量有所降低。

其中, 异构化自由基与其他小分子自由基再结合形成异构烷烃(步骤 5 和 14)。之前的研究表明, 烯炔很少直接转化为环烷烃, 后者主要源于碳链自由基的直接环化<sup>[20]</sup>(步骤 11)。部分芳香烃产物衍生自 Diels-Alder 反应(步骤 16)所形成的环烯炔的脱氢反应(步骤 17 和 18); 部分芳香烃产物来自于环烷烃的脱氢反应(步骤 19、20 和 21)。压力升高引发的更高温度促进环烷烃和环烯炔的脱氢反应, 有利于生成更多的芳香烃。



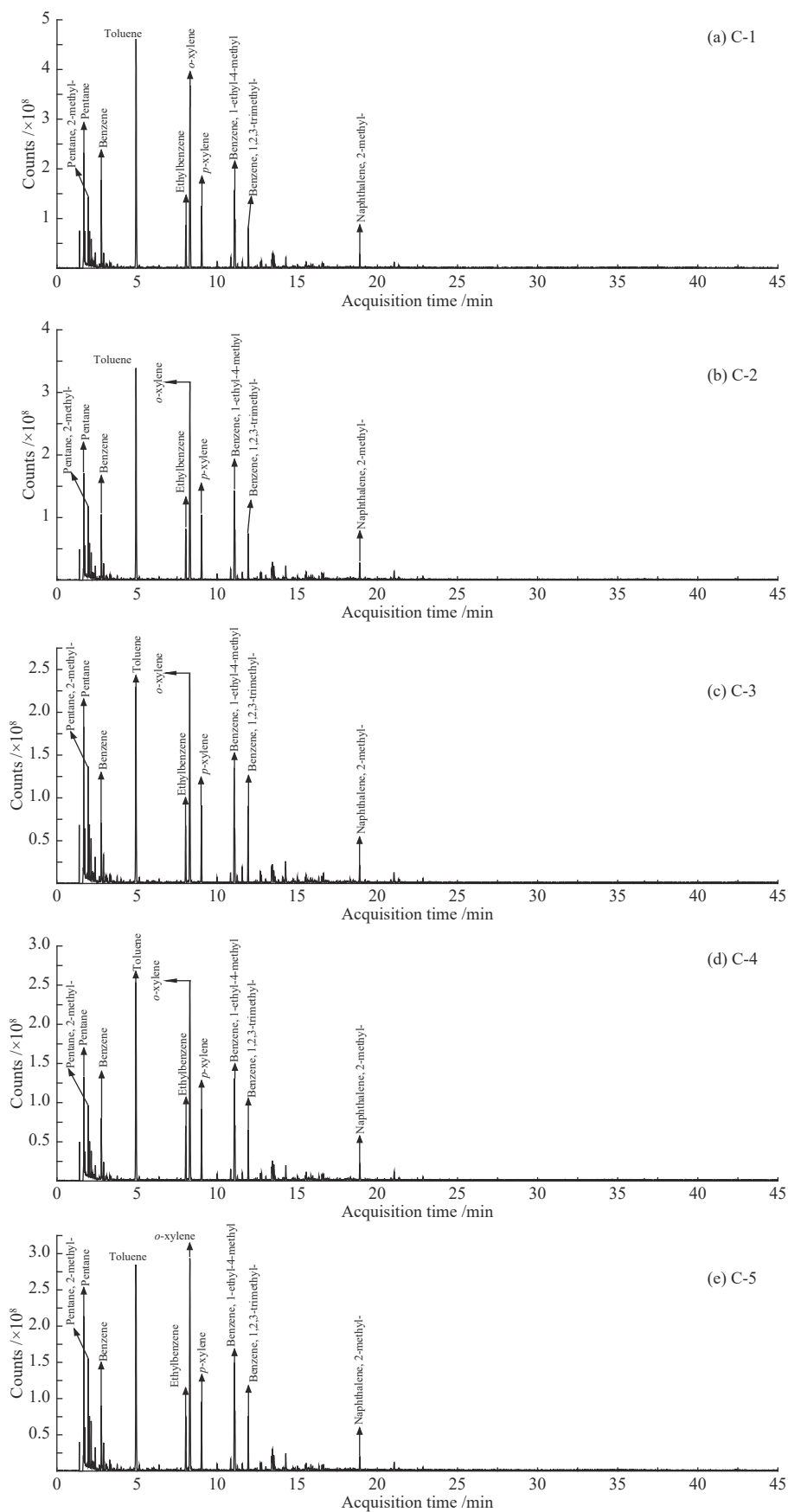


图5 聚乙烯催化热解液体产物 GC-MS 色谱图

Figure 5 GC-MS chromatograms of liquid products obtained from the catalytic pyrolysis of polyethylene

表 7 聚乙烯催化热解液体产物组分分布

Table 7 Liquid products distribution obtained from the catalytic pyrolysis of LDPE

Runs	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
<b>Aromatics</b>	84.51	83.10	83.25	81.54	79.21
Benzene	5.62	4.84	5.32	4.28	4.36
Toluene	25.04	24.16	22.10	20.75	20.89
Ethylbenzene	4.63	4.53	4.46	4.39	4.40
Xylene	24.78	25.64	24.97	25.36	24.58
<b>Other MAHs</b>	22.46	21.87	24.25	24.75	23.29
<b>PAHs</b>	1.98	2.06	2.15	2.01	1.69
<b>Other hydrocarbons</b>	15.49	16.90	16.75	18.46	20.79
<i>n</i> -Paraffins	6.54	6.32	7.01	6.95	7.91
Isoparaffins	4.80	5.21	6.04	5.96	7.01
Olefins	0.74	0.83	0.98	1.26	1.44
Cycloparaffins	3.21	4.49	2.72	3.61	4.00
Cycloolefins	0.20	0.05	0.00	0.68	0.43

note: the temperature set in the above table is 380 °C; X in the label “P-X” is the initial pressure value

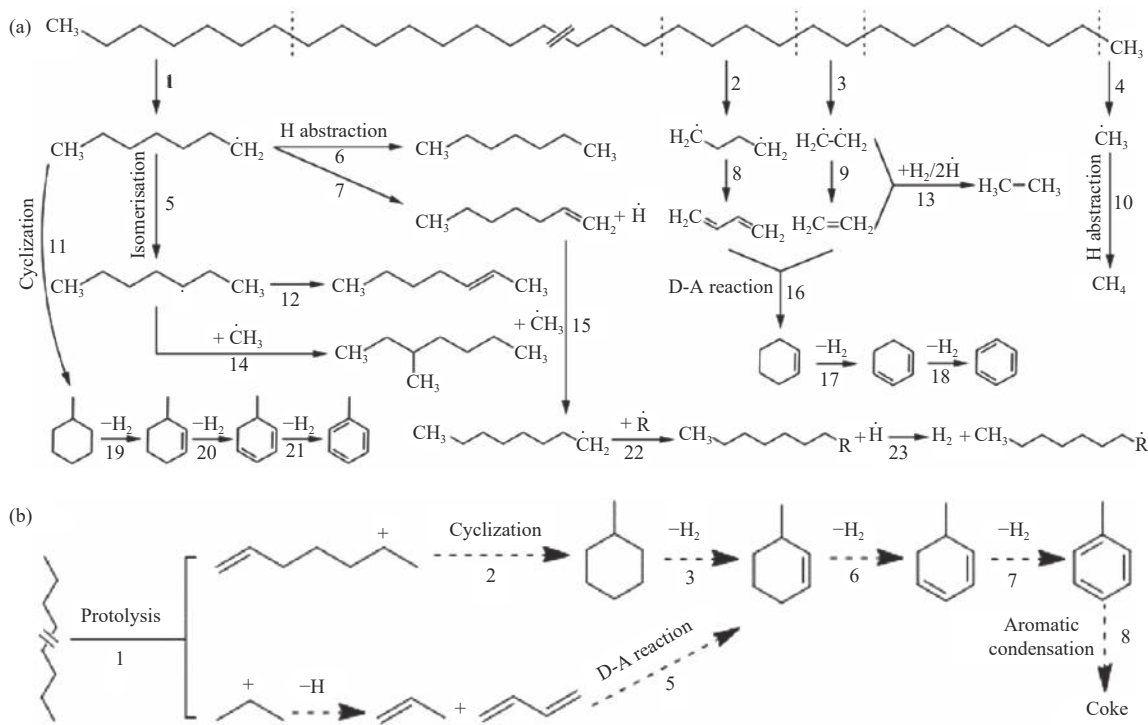


图 6 聚乙烯高压热裂解(a)和催化热解(b)过程机理图

Figure 6 Reaction mechanism of polyethylene high-pressure thermal cracking (a) and catalytic pyrolysis (b)

图 6(b)为聚乙烯催化热解制备芳香烃的反应步骤。聚乙烯在催化剂表面酸性位点的作用下,首先生成碳正离子(步骤 1),部分碳正离子通过环化反应生成环烷烃(步骤 2),环烷烃在催化剂作用下逐步脱氢生成芳香烃(步骤 3、6 和 7)。小分子烯烃发生双烯合成反应而生成环烯烃(步骤 5),继续通过脱氢反应转化为芳香烃(步骤 6 和 7)。值得注意的是,由于聚乙烯的大分子特性,其首先在催化剂表面发生催化裂解反应,生成足够小的分

子进入催化剂孔道内部继续发生断链、环化、芳构化等反应。此外,聚乙烯在催化裂解的同时通过自由基机理同时发生热裂解反应,热裂解反应产物同样在催化剂表面或孔道内部经活性位点作用发生催化反应。与聚乙烯热裂解生成的长链烃相比,催化热解生成的单环芳烃沸点较低,压力变化并未改变其存在相态,因此,本研究中压力条件对产物分布的影响并不显著。部分生成的单环芳烃由于未及时脱离催化剂内部,而继续经催化剂

强酸位点作用发生缩合反应生成多环芳烃,大分子量的多环芳烃由于其沸点较高而位于反应器底部,与催化剂紧密接触,因此,继续发生芳烃缩合反应逐渐形成积炭(步骤8)。

### 3 结论

在封闭系统聚乙烯高压热裂解/催化热解实验中,反应物相态变化是分析反应历程的关键因素,取决于压力的变化是否改变反应进行中反应物及中间产物的存在相态。

通过较低压力范围实验,充分表明了压力条

件对飞温幅度变化的影响规律——随着初始压力自  $1 \times 10^5$  Pa 增至  $5 \times 10^5$  Pa, 聚乙烯高压热裂解的飞温幅度逐渐增加;相应地,聚乙烯断链程度加深,产物趋向于更小碳数分布。由于聚乙烯催化热解过程主要为芳构化反应,生成单环芳烃小分子产物,该过程基本不存在烯烃聚合反应,无飞温现象出现。

利用 Zn(2)-ZSM-5 催化剂,聚乙烯催化热解液体产物中单环芳烃占比达 80% 以上,实现高选择性制备芳香烃产物的目标。

### 参考文献

- [1] 汪刚,余广炜,谢胜禹,江汝清,汪印. 添加不同塑料与污泥混合热解对生物炭中重金属的影响[J]. *燃料化学学报*, 2019, 47(5): 611–620. (WANG Gang, YU Guang-wei, XIE Sheng-yu, JIANG Ru-qing, WANG Yin. Effect of co-pyrolysis of different plastics with sewage sludge on heavy metals in the biochar[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2019, 47(5): 611–620.)
- [2] GEYER R, JAMBECK J R, LAW K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. *Sci Adv*, 2017, 3(7): 5.
- [3] MOHANRAJ C, SENTHILKUMAR T, CHANDRASEKAR M. A review on conversion techniques of liquid fuel from waste plastic materials[J]. *Int J Energy Res*, 2017, 41(11): 1534–1552.
- [4] KUMAR A, VON WOLFF N, RAUCH M, ZOU Y-Q, SHMUL G, BEN-DAVID Y, LEITUS G, AVRAM L, MILSTEIN D. Hydrogenative Depolymerization of Nylons[J]. *JACS*, 2020, 142(33): 14267–14275.
- [5] KRATISH Y, LI J, LIU S, GAO Y, MARKS T J. Polyethylene terephthalate deconstruction catalyzed by a carbon-supported single-Site molybdenum-dioxo complex [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020.
- [6] TENNAKOON A, WU X, PATERSON A L, PATNAIK S, PEI Y, LAPOINTE A M, AMMAL S C, HACKLER R A, HEYDEN A, SLOWING I I, COATES G W, DELFERRO M, PETERS B, HUANG W, SADOW A D, PERRAS F A. Catalytic upcycling of high-density polyethylene via a processive mechanism[J]. *Nat Catal*, 2020.
- [7] GU F, GUO J F, ZHANG W J, SUMMERS P A, HALL P. From waste plastics to industrial raw materials: A life cycle assessment of mechanical plastic recycling practice based on a real-world case study[J]. *Sci Total Environ*, 2017, 601: 1192–1207.
- [8] VASILE C, BREBU M A, KARAYILDIRIM T, YANIK J, DARIE H. Feedstock recycling from plastics and thermosets fractions of used computers. II. Pyrolysis oil upgrading[J]. *Fuel*, 2007, 86(4): 477–485.
- [9] RAGAERT K, DELVA L, VAN GEEM K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste[J]. *Waste Management*, 2017, 69: 24–58.
- [10] BAENA-GONZÁLEZ J, SANTAMARIA-ECHART A, AGUIRRE J L, GONZÁLEZ S. Chemical recycling of plastic waste: Bitumen, solvents, and polystyrene from pyrolysis oil[J]. *Waste Management*, 2020, 118: 139–149.
- [11] ACHILIAS D S, ROUPAKIAS C, MEGALOKONOMOS P, LAPPAS A A, ANTONAKOU E V. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP)[J]. *J Hazard Mater*, 2007, 149(3): 536–542.
- [12] GRAUSE G. Resource control by a sustainability based currency equivalent[J]. *J Clean Prod*, 2018, 200: 533–541.
- [13] 孙楷,王琬丽,黄群星. 典型杂质掺混对废塑料热解油特性的影响[J]. *化工进展*, 2020, 1-11. (SUN Kai, WANG Wan-li, HUANG Qun-xing. Effect of typical impurities on the pyrolysis oil of waste plastics[J]. *Chem Ind Eng Pro (China)*, 2020, 1-11.)
- [14] 孙艺蕾,马跃,李术元,岳长涛. 聚烯烃塑料的热解和催化热解研究进展[J]. *化工进展*, 2020, 1-21. (SUN Yi-lei, MA Yue, LI Shu-yuan, YUE Chang-tao. Research progress in the pyrolysis and catalytic pyrolysis of waste polyolefin plastics[J]. *Chem. Ind. & Eng. Pro. (China)*, 2020, 1-21.)
- [15] AL-SALEM S M, ANTELAVA A, CONSTANTINOU A, MANOS G, DUTTA A. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW)[J]. *J Environ Manage*, 2017, 197: 177–98.
- [16] WONG S L, NGADI N, ABDULLAH T A T, INUWA I M. Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review[J]. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2015, 50: 1167–80.
- [17] MURATA K, SATO K, SAKATA Y. Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2004, 71(2): 569–89.
- [18] KUMARI A, KUMAR S. Pyrolytic degradation of polyethylene in autoclave under high pressure to obtain fuel[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2017, 124: 298–302.
- [19] ONWUDILI J A, INSURA N, WILLIAMS P T. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2009, 86(2): 293–303.
- [20] CHENG L, GU J, WANG Y, ZHANG J, YUAN H, CHEN Y. Polyethylene high-pressure pyrolysis: Better product distribution and process mechanism analysis[J]. *Chem Eng J*, 2020, 385: 123866.
- [21] LOK C M, VAN DOORN J, ARANDA ALMANSA G. Promoted ZSM-5 catalysts for the production of bio-aromatics, a review[J]. *Renew Sustainable Energy Rev*, 2019, 113: 109248.
- [22] LÓPEZ A, DE MARCO I, CABALLERO B M, LARESGOITI M F, ADRADOS A. Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic

- wastes in a semi-batch reactor[J]. *Chem Eng J*, 2011, **173**(1): 62–71.
- [23] MOSIO-MOSIEWSKI J, WARZALA M, MORAWSKI I, DOBRZANSKI T. High-pressure catalytic and thermal cracking of polyethylene[J]. *Fuel Process Technol*, 2007, **88**(4): 359–364.
- [24] SANTOS E, RIJO B, LEMOS F, LEMOS M A N D A. A catalytic reactive distillation approach to high density polyethylene pyrolysis – Part 2 – Middle olefin production[J]. *Catal Today*, 2020, .
- [25] AKUBO K, NAHIL M A, WILLIAMS P T. Aromatic fuel oils produced from the pyrolysis-catalysis of polyethylene plastic with metal-impregnated zeolite catalysts[J]. *J Energy Inst*, 2019, **92**(1): 195–202.
- [26] SUN K, HUANG Q, CHI Y, YAN J. Effect of ZnCl<sub>2</sub>-activated biochar on catalytic pyrolysis of mixed waste plastics for producing aromatic-enriched oil[J]. *Waste Management*, 2018, **81**: 128–137.
- [27] SADRAMELI S M. Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review I: Thermal cracking review[J]. *Fuel*, 2015, **140**: 102–115.
- [28] SERRANO D P, AGUADO J, ESCOLA J M. Developing advanced catalysts for the conversion of polyolefinic waste plastics into fuels and chemicals[J]. *ACS Catal*, 2012, **2**(9): 1924–1941.
- [29] 李传强, 刘思媛, 王东升, 刘书彬, 郑旭煦, 袁小亚. 压力反应釜中低温热裂解废旧LLDPE塑料制备PE蜡[J]. *化工学报*, 2019, **70**(12): 4856–4863. (LI Chuan-qiang, LIU Si-yuan, WANG dong-sheng, LIU Shu-bin, ZHENG Xu-xu, YUAN Xiao-ya. Preparation of PE wax by pyrolysis of LLDPE waste plastic in a pressure reactor under low temperature[J]. *CIESC J*, 2019, **70**(12): 4856–4863. )