

FIE 韩布兴院士团队：废塑料转化为汽油——沸石的孔隙率和酸度影响

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/29128.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

FIE 韩布兴院士团队：废塑料转化为汽油——沸石的孔隙率和酸度影响。论文标题：Conversion of polyethylene to gasoline: Influence of porosity and acidity of zeolites

期刊：Frontiers in Energy

作者：Chunyu LI, Haihong WU, Ziyu CEN, Wanying HAN, Xinrui ZHENG, Jianxin ZHAI, Jiao XU, Longfei LIN, Mingyuan HE, Buxing HAN

发表时间：15 Dec 2023

DOI：10.1007/s11708-023-0897-1

微信链接：点击此处阅读微信文章

Front. Energy >> 2023, Vol. 17 >> Issue (6) : 763-774. DOI: 10.1007/s11708-023-0897-1

RESEARCH ARTICLE

Conversion of polyethylene to gasoline: Influence of porosity and acidity of zeolites

Chunyu LI¹, Haihong WU¹✉, Ziyu CEN², Wanying HAN¹, Xinrui ZHENG¹, Jianxin ZHAI¹, Jiao XU¹, Longfei LIN³✉, Mingyuan HE¹✉, Buxing HAN⁴✉

文章亮点

(1) H-Beta

沸石在240 ° C下能够高效裂解高密度聚乙烯 (HDPE) 生成汽油，产物主要为C4 – C12 烷烃，表现出优异的催化性能。

(2) H-Beta 沸石由于其大表面积、大通道系统和大量可接近的酸性位点，展示了优越的催化性能，为设计高效塑料转化沸石催化剂提供了重要参考。

研究背景及意义

塑料作为现代生活中必不可少的材料，其使用量在过去 50 年中显著增加，产生了大量的塑料废物，导致了环境污染和土地资源浪费。传统机械方法回收塑料废物面临技术和经济挑战，而化学回收为降解塑料提供了机会。聚乙烯（PE）是应用最广泛的塑料之一，但由于其碳-碳键的惰性，废弃 PE 难以降解。

本研究旨在开发高效的催化体系，以在温和条件下高效降解 PE。沸石由于其廉价、稳定且在断裂碳-碳键方面的高效性，被认为是降解聚烯烃的有前途的催化剂。然而，目前沸石催化剂在温和条件下的性能尚不理想，因此有必要系统地研究沸石在聚烯烃降解中的关键因素，以开发出高效的催化剂。

主要研究内容及结论

在 240 °C 测试了一系列具有不同孔隙率和酸度的沸石对 HDPE 的催化转化效果（见表1）。结果显示，所有研究的沸石主要生成汽油，其中异构烷烃为主要成分，烯烃和芳香烃含量较少。沸石通过异构化、 β -裂解和氢转移将 PE 转化为异构烷烃。异构烷烃提高了汽油的辛烷值，而烯烃降低了汽油的稳定性，芳香烃造成环境污染。因此，沸石是生产高质量汽油的理想催化剂。然而，不同沸石对 HDPE 的转化效果差异显著。对照实验结果表明，未使用催化剂时 PE 的转化率可忽略不计（见表1，条目1）。H-Beta 和 ZSM-5 沸石的催化性能优于其他微孔沸石（MCM-22、丝光沸石、ZSM-35和HY）（见表1，条目2-7）。介孔材料（MCM-41和SBA-15）的 PE 转化率较低（见表1，条目8和9）。尽管HDPE是体积较大的分子，理论上介孔材料更有利于其转化，但MCM-41和SBA-15的转化率显著低于微孔材料H-Beta。为理解这些现象，进一步研究了沸石的活性、孔隙率和酸度之间的关系。

研究显示，H-Beta、ZSM-5、丝光沸石、ZSM-35、MCM-22 和 HY 具有典型微孔材料的I型等温线，而 MCM-41 和 SBA-15 则显示介孔材料的 IV 型等温线。H-Beta、MCM-22、MCM-41 和 SBA-15 具有较大的内比表面积和外比表面积。X 射线衍射和固态核磁共振（NMR）谱证实了每种沸石的晶体结构和化学环境。微孔沸石的狭窄扩散通道限制了反应物和中间体向活性位点的扩散，导致其催化性能较差，而 H-Beta 和 ZSM-5 具有较大的三维扩散通道，因此表现出显著更高的催化性能。这表明，沸石的催化性能与其扩散通道密切相关。

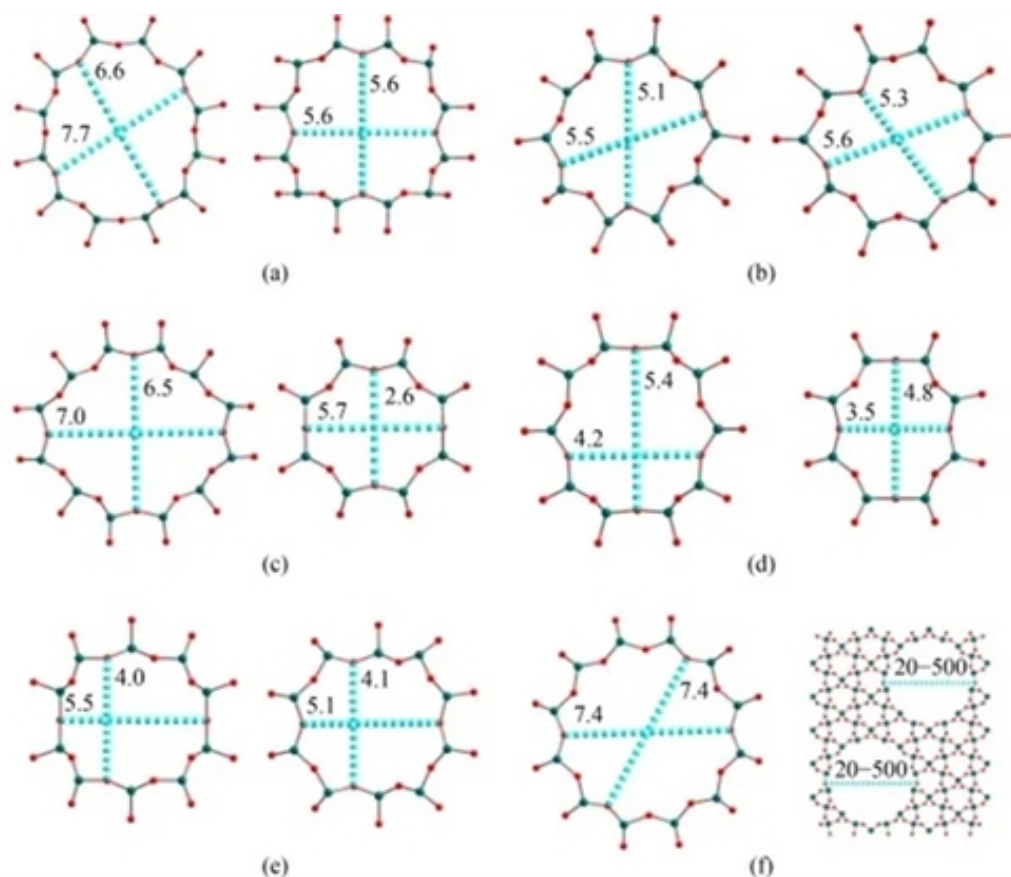


图1 微孔和介孔材料的孔径示意图

HY 沸石在所有三个方向上都具有宽扩散通道，但其催化性能较差。通过检查反应残留物，发现 HY 沸石的反应残留物是黑色的，而其他催化剂的残留物为黄色、棕色或绿色，表明 HY 沸石促进了焦炭的形成。扫描电子显微镜（SEM）检查显示，HY 沸石的反应残留物中存在明显的碳沉积现象。HY 沸石属于 FAU 型沸石，其笼状结构（11.2 Å）大于开口（7.3 Å），导致焦炭在超笼中难以扩散并阻塞活性位点，从而导致其催化性能较低。因此，沸石的笼状结构不利于 HDPE 的转化。

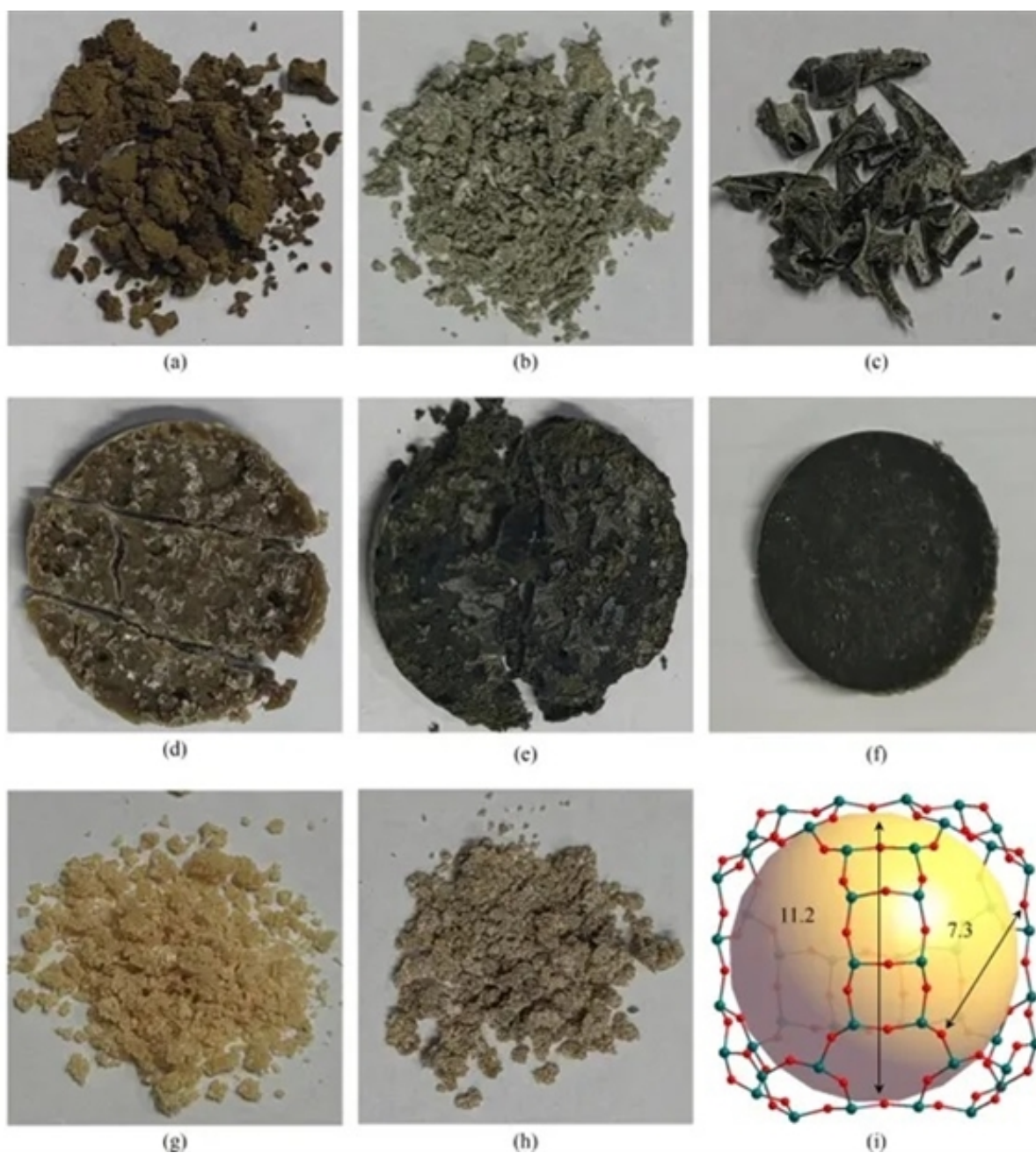


图2 反应残留物 (a-h) 和沸石结构 (i)

此外，对于具有相似结构的沸石，催化性能与比表面积和外比表面积有关。例如，比表面积和外比表面积较高的 H-Beta 表现出比 ZSM-5 更高的催化性能（表1，条目2和3）。ZSM-35 的比表面积较低，催化性能低于丝光沸石和 MCM-22（表1，条目4-6）。总之，沸石对 PE 催化转化的性能与其扩散通道、笼状结构、比表面积和外比表面积有关。然而，具有大孔结构的介孔沸石如 MCM-41 和 SBA-15 在 PE 转化方面表现出很差的催化性能。研究表明，不仅孔隙率，酸度等其他因素也可能影响催化活性。因此，进一步研究了酸度对 PE 转化的影响。

通过NH₃-TPD表征（图3(a)），发现所有微孔沸石具有相似的酸位点数量，因为它们具有类似的 SiO₂/Al₂O₃ 比。微孔沸石的 NH₃-TPD 曲线在 150?200 °C 和 > 300 °C 处分别出现两个峰，代表弱酸位点和强酸位点。相比之下，介孔沸石（如MCM-41和SBA-15）由于其非晶框架，不含强酸

位点，因此其 PE 转化催化活性较低。这表明强酸位点 ($> 300^{\circ}\text{C}$ 的峰) 对 PE 转化至关重要。根据 Haag – Dessau 机制，强酸位点能有效降低碳正离子的活化能 (E_a)，从而促进 PE 的转化。因此，足够的强酸位点是 PE 高效转化的关键因素。

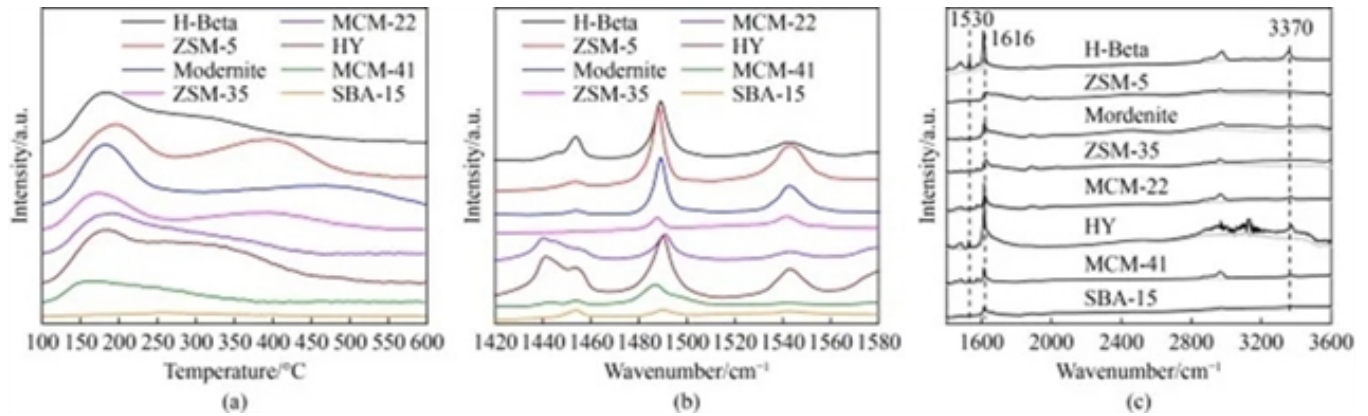


图3 催化剂酸性

通过吡啶红外光谱 (Py-IR) 分析 (图3(b))，发现所有沸石都具有 Brønsted 酸位点和 Lewis 酸位点。Brønsted 酸与 Lewis 酸的比率 (B/L) 依次为：MCM-22 < MCM-41 < SBA-15 = HY < H-Beta < Mordenite < ZSM-5 < ZSM-35。PE 的转化率与 B/L 之间没有明显关系 (表1和表4)。2, 6-二叔丁基吡啶红外光谱 (DTBPy-IR) 用于表征酸位点对大分子的可达性 (图3(c))。H-Beta 和 HY 在 3370、1616 和 1530 cm^{-1} 处的信号表明它们有丰富的可达酸位点。MCM-41 和 MCM-22 也表现出 DTBPyH⁺ 离子的信号，说明它们的介孔对大分子可达。Mordenite 和 ZSM-5、ZSM-35 的信号较弱，与它们的孔径有关。尽管酸位点可达性与催化活性之间的直接关系不明显，但 H-Beta 因其优越的酸位点可达性展现了出色的 PE 转化催化性能。

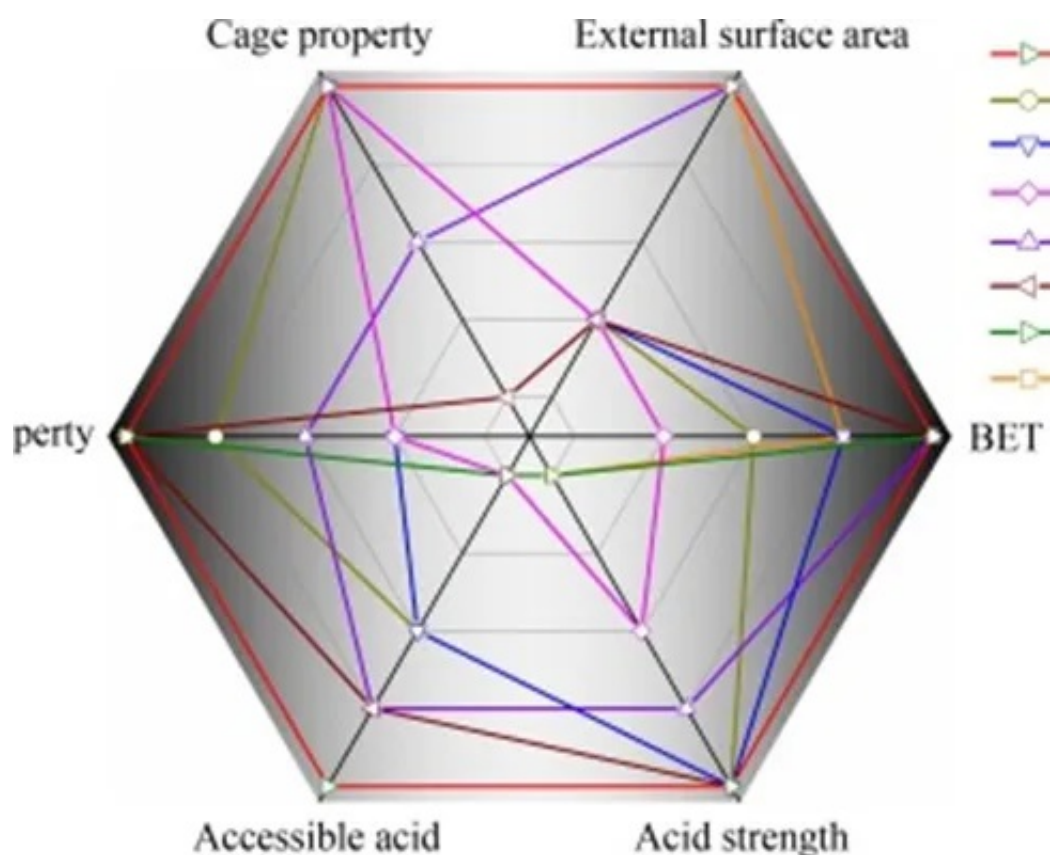


图 4 沸石评估结果

催化剂对 PE 转化的催化活性受到多种因素的影响，包括孔隙性（BET 表面积、外表面积、通道性质和笼状结构）和酸性（酸强度和可达性），这些因素都与沸石框架的结构有关。虽然表面积与催化活性之间的直接关系不明显，但较大的表面积通常有利于 PE 转化。较宽的扩散通道有利于催化反应，而笼状结构则会导致催化剂中毒。催化剂的酸性和可达性对催化性能也有重要影响。通过对这些因素进行加权评估，发现笼状结构、通道性质、酸强度和可达酸位点对催化活性具有重要作用，而 BET 表面积和外表面积的影响较小。H-Beta 催化 PE 裂解时，PE 在 Brønsted 酸位点上质子化，生成碳正离子并裂解成烷烃和烯烃。H-Beta 的大外表面积和良好通道系统优化了反应。最佳反应温度为 260 °C，能耗最低，产率在 280 °C 时达到 65.8%。

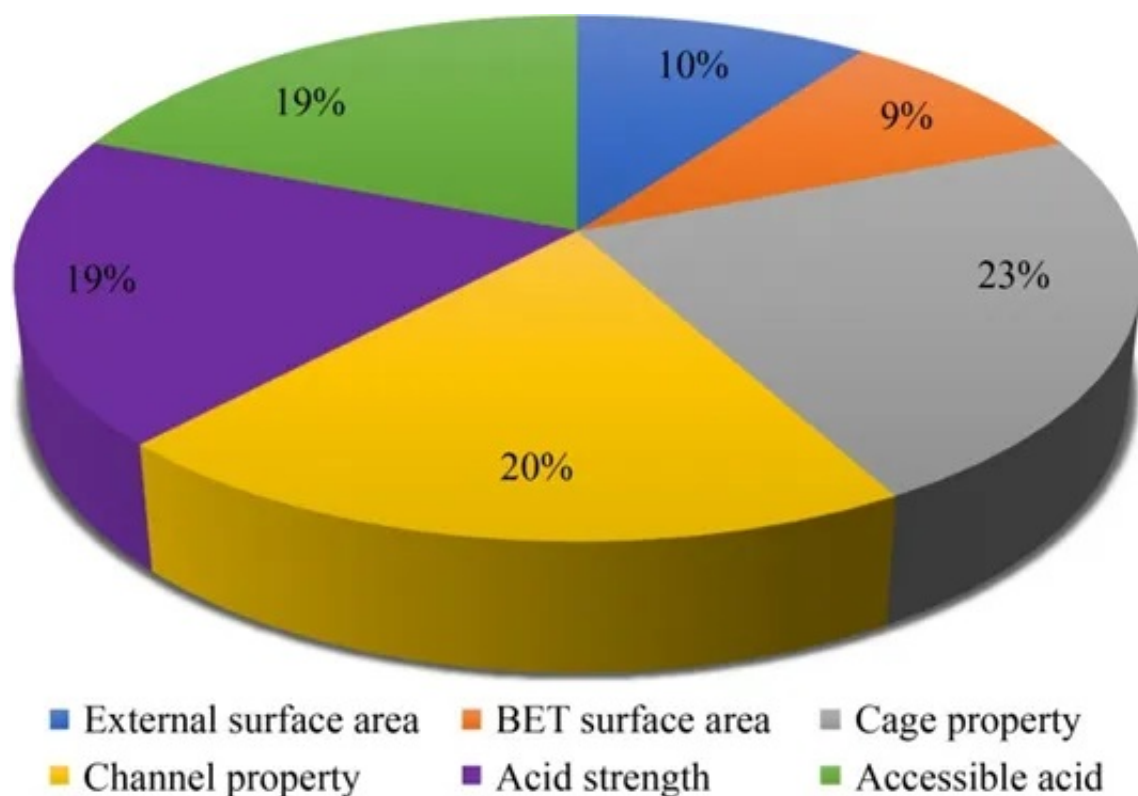


图 5 所有参数权重

原文信息

Conversion of polyethylene to gasoline: Influence of porosity and acidity of zeolites

Chunyu LI1, Haihong WU1,#, Ziyu CEN2, Wanying HAN1, Xinrui ZHENG1, Jianxin ZHAI1, Jiao XU1, Longfei LIN3,#, Mingyuan HE1,#, Buxing HAN4,#

Author information :

1. Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China Normal University, Shanghai 200062, China

2. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Laboratory of Colloid and Interface and Thermodynamics, CAS Research/Education Center for Excellence in Molecular Sciences, Center for Carbon Neutral Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; School of Chemical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Laboratory of Colloid and Interface and Thermodynamics, CAS Research/Education Center for Excellence in Molecular Sciences, Center for Carbon Neutral Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

4. Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China Normal University, Shanghai 200062, China; Beijing National

Laboratory for Molecular Sciences, CAS Laboratory of Colloid and Interface and Thermodynamics, CAS Research/Education Center for Excellence in Molecular Sciences, Center for Carbon Neutral Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; Institute of Eco-Chongming, Shanghai 202162, China

Abstract :

Plastic waste is causing serious environmental problems. Developing efficient, cheap and stable catalytic routes to convert plastic waste into valuable products is of great importance for sustainable development, but remains to be a challenging task. Zeolites are cheap and stable, but they are usually not efficient for plastic conversion at a low temperature. Herein a series of microporous and mesoporous zeolites were used to study the influence of porosity and acidity of zeolite on catalytic activity for plastics conversion. It was observed that H-Beta zeolite was an efficient catalyst for cracking high-density polyethylene to gasoline at 240 ° C, and the products were almost C4 – C12 alkanes. The effect of porosity and acidity on catalytic performance of zeolites was evaluated, which clearly visualized the good performance of H-Beta due to high surface area, large channel system, large amount accessible acidic sites. This study provides very useful information for designing zeolites for efficient conversion of plastics.

Keywords :

plastics conversion, polyethylene, zeolites, acidity, porosity

Cite this article

Chunyu LI, Haihong WU, Ziyu CEN, Wanying HAN, Xinrui ZHENG, Jianxin ZHAI, Jiao XU, Longfei LIN, Mingyuan HE, Buxing HAN. Conversion of polyethylene to gasoline: Influence of porosity and acidity of zeolites. *Front. Energy*, 2023, 17(6): 763 – 774

<https://doi.org/10.1007/s11708-023-0897-1>



扫码阅读原文

通讯作者简介

吴海虹: 教授、博士生导师, 教育部新世纪人才(2013年)。主要从事多相催化和离子液体中CO₂活化制备高附加值化学品等方面研究。先后主持国家自然科学基金面上项目、青年基金、863子课题、上海市科委启明星项目、上海市教委创新项目、教育部新世纪人才项目等多项科研项目, 同时参加重点基金项目、863项目等多项科研项目。在国内外重要学术刊物发表SCI学术论文50余篇, 获授权发明专利18项。详情:

https://faculty.ecnu.edu.cn/_s34/whh2/main.psp

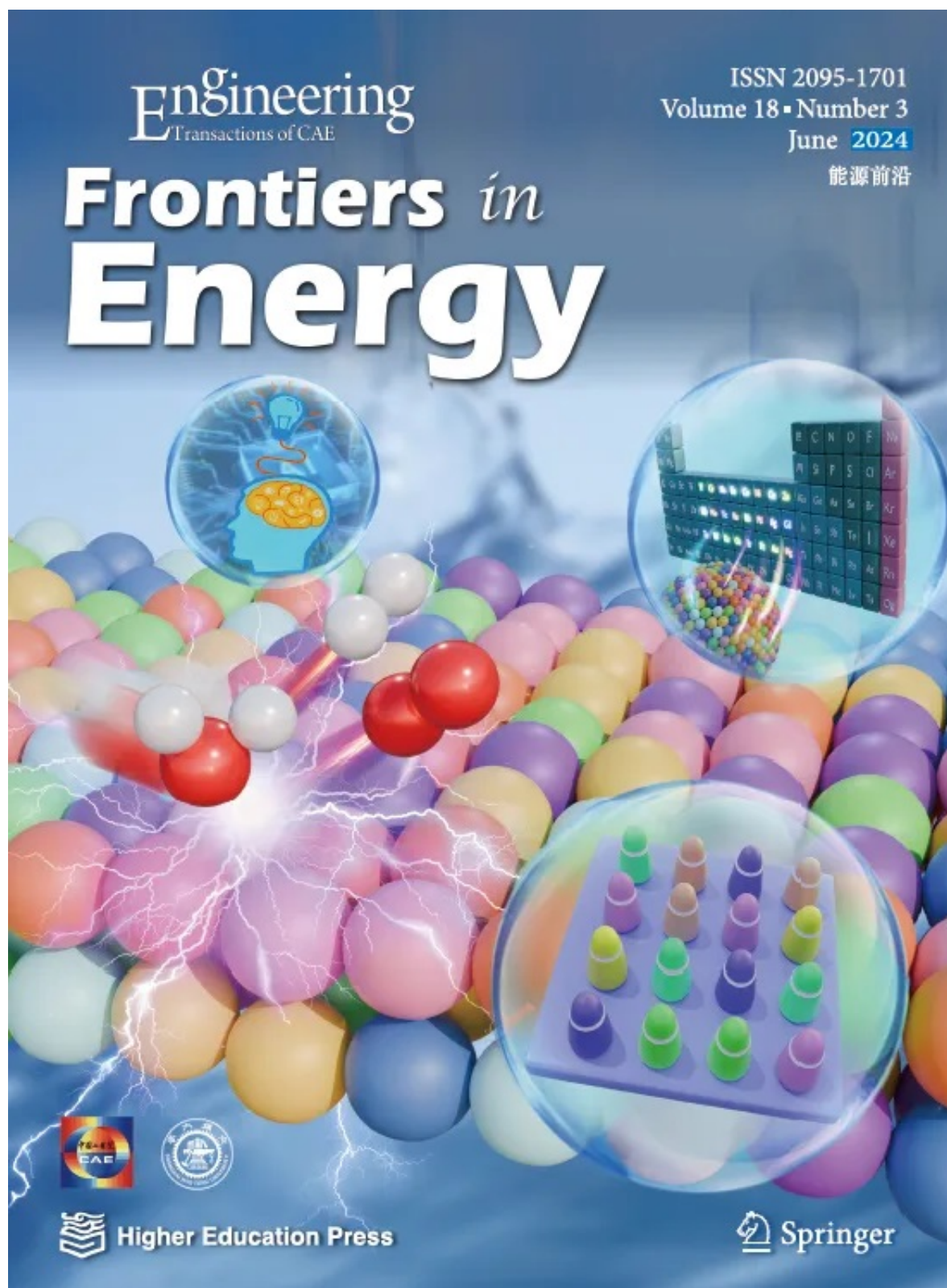
何鸣元: 中国科学院院士。现任华东师范大学化学系教授, 博士生导师, 化学博士后流动站站长, 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室主任, 中国科学院学部主席团成员, 国际沸石分子筛协会理事、副主席。华东师范大学第七届学术委员会委员, 第一届师资队伍建设委员会主任委员。长期从事催化材料与炼油化工催化剂研究, 发明了一系列沸石合成与改性的新方法并开发出多种炼油催化剂, 为发展我国重油裂化技术、提高催化裂化汽油辛烷值、开发新标准汽油生产技术等作出贡献。申请国内外专利200多项, 其中150多项已授权; 在国内外著名刊物发表研究论文200多篇。多次应邀在国际学术会议作大会报告或邀请报告。曾任第15届国际沸石分子筛大会副主席, 第16届世界石油大会分会主席, 国际学术刊物Applied Catalysis A: General 编委。2000年被国家科技部聘任为绿色化学课题的国家重大基础研究项目首席科学家。2002年起任国际催化理事会理事, 2007年当选为国际沸石分子筛协会理事及副主席, 2011年当选中国科学院学部主席团成员。获国家发明二等奖、三等奖各一项, 中国石化总公司发明一等奖、科技进步一等奖等若干项, 所开发的ZRP系列分子筛于1995年被国家科委评为我国十大科技成就之一。被国务院人事部和国家教委联合授予做出突出贡献的归国留学人员称号, 2001年获何梁何利科技奖, 2003年获上海市劳动模范称号。2012年获中国催化成就奖。2012年被法国教育部授予棕榈叶骑士勋章。详情

<https://www.ecnu.edu.cn/info/1194/53305.htm>

林龙飞：中国科学院化学研究所研究员，博士生导师。2011年毕业于四川大学获学士学位，2014年毕业于华东师范大学获硕士学位，2017年毕业于法国巴黎第六大学获博士学位，2017年进入英国曼彻斯特大学从事博士后研究工作。2021年作为海外引进人才受聘中国科学院化学研究所研究员，依托韩布兴院士团队展开工作。致力于生物质和废弃塑料等固废资源催化转化利用方面的研究，在应用非弹性中子散射和中子衍射、同步辐射X射线衍射、同步辐射X射线吸收、光谱学等尖端技术对动态和复杂的化学反应过程进行原位研究方面取得系列成果。固废资源转化过程C-C/C-O键反应机理方面综述文章发表于Chem. Soc.

Rev.杂志；中子技术应用于多相催化方面综述文章发表于Top. Catal.。获得国家奖学金、CSC奖学金、曼彻斯特大学突出成就奖等奖项。详情<https://people.ucas.edu.cn/~linlongfei>

韩布兴：著名物理化学家，中国科学院院士、发展中国家科学院院士，现任中国科学院化学研究所研究员及博士生导师，同时担任上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室主任和华东师范大学特聘教授。研究主要集中在超临界流体、离子液体等绿色溶剂体系的化学热力学以及绿色溶剂在化学反应和材料合成中的应用。在《科学》、《化学研究报告》、《应用化学国际版》、《美国化学会志》等期刊发表SCI论文480篇，论文被引用超过10000次。曾在90余次重要学术会议上做大会报告和邀请报告。作为第一完成人，他获得国家自然科学奖二等奖和北京市科学技术奖二等奖，作为非第一完成人，获得国家及省部级科技进步奖3项，并拥有30项国家专利。2023年12月，韩布兴荣获何梁何利基金科学与技术奖化学奖。详情<https://baike.baidu.com/item/韩布兴/321899>



Frontiers in Energy

(SCI)，能源领域综合性英文学术期刊，于2007年创刊，现为中国工程院院刊之一 (Transactions of CAE)。翁史烈院士和倪维斗院士任名誉主编。中国工程院院士黄震、周守为、苏义脑、彭苏萍任主编，加拿大皇家科学院、加拿大工程院、中国工程院外籍院士张久俊、美国康涅狄格大学校长、教授Radenka Maric、法国普瓦捷大学教授Nicolas Alonso-

Vante和上海交通大学教授巨永林任副主编。

主 编



黄 震
上海交通大学



周守为
中海油集团



苏义脑
中石油集团工程
技术研究院



彭苏萍
中国矿业大学

副主编



张久俊
福州大学



Radenka MARIC
美国康涅狄格大学



Nicolas ALONSO-VANTE
法国普瓦捷大学



巨永林
上海交通大学

出版能源领域原创研究论文、综述、展望、观点、评论、新闻热点等。选文注重前沿性、创新性和交叉性，涉及领域包括：能源转化与利用，可再生能源，储能技术，氢能与燃料电池，二氧化碳捕集、利用与封存，动力电池与电动汽车，先进核能技术，智能电网和微电网，新型能源系统，能源与环境，能源经济和政策。

期刊优势

1. 国际化投审稿平台ScholarOne方便快捷。
2. 严格的同行评议(Peer Review)。
3. 免费语言润色，有力保障出版质量。
4. 不收取作者任何费用。
5. 不限文章长度。

6. 在线优先出版(Online First), 保证文章尽快发表。

7. 通过Springer Link平台面向全球推广。

在线浏览

<http://journal.hep.com.cn/fie> (国内免费开放)

<https://link.springer.com/journal/11708>

在线投稿

<https://mc.manuscriptcentral.com/fie>

联系我们

FIE@sjtu.edu.cn, (86) 21-62932006

qiaoxy@hep.com.cn, (86) 10-58556482



《前沿》系列英文学术期刊

由教育部主管、高等教育出版社主办的《前沿》（Frontiers）系列英文学术期刊，于2006年正式创刊，以网络版和印刷版向全球发行。系列期刊包括基础科学、生命科学、工程技术和人文社会科学四个主题，是我国覆盖学科最广泛的英文学术期刊群，其中12种被SCI收录，其他也被A&HCI、Ei、MEDLINE或相应学科国际权威检索系统收录，具有一定的国际学术影响力。系列期刊采用在线优先出版方式，保证文章以最快速度发表。

中国学术前沿期刊网

<http://journal.hep.com.cn>



来源：Frontiers in Energy

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发