

化学品与环境

常压条件下 NiO/Al₂O₃ 催化剂对聚丙烯解聚反应的催化效果研究黄礼智¹, 邹子墨², 段百超², 曹忠², 刘亚丽¹, 王路辉^{*1,3}

(1. 浙江海洋大学 浙江省石油化工环境污染控制重点实验室, 浙江 舟山 316022; 2. 浙江石油化工有限公司, 浙江 舟山 316299; 3. 浙江海洋大学 临港石油天然气储运技术国家地方联合工程研究中心, 浙江 舟山 316022)

摘要: 聚丙烯(PP)废弃物的大量堆积已对环境造成严重威胁, 开发绿色高效的解聚技术成为实现资源化利用的关键。旨在探索 NiO/Al₂O₃ 催化剂在温和常压条件下对 PP 解聚反应的催化性能及其结构特性的影响, 为高效处理聚丙烯废弃物提供理论依据与技术支持。采用浸渍法制备 NiO/Al₂O₃ 催化剂, 通过 TEM、XRD、NH₃-TPD、H₂-TPR 和 XPS 等表征手段分析催化剂的物理化学性质, 并进行 PP 解聚反应测试, 系统评估液相产物收率、产物分布以及催化稳定性, 重点研究表面酸性分布和金属氧化态的调控作用。实验结果表明, 1% NiO/Al₂O₃ 催化剂在 340 °C 下液相产物收率高达 35%, 显著优于 1% Ni/Al₂O₃ 和纯 Al₂O₃ 催化剂, 且液相中 C5~C12 低碳数烃类比例达到 80%, 显示出优异的选择性。此外, 表面酸性分析表明, NiO/Al₂O₃ 具有优化的酸性位点分布, 中强酸性区域增强, 显著促进了 PP 的解聚反应。还原行为测试进一步表明, NiO 颗粒与载体间的强相互作用提升了活性金属的分散性和稳定性, 从而改善了催化性能。1% NiO/Al₂O₃ 催化剂在温和常压条件下表现出高效的催化性能, 优化的表面酸性分布和金属氧化态调控是其高效性能的关键。为实现 PP 废弃物的高值化利用提供新思路, 同时推动了绿色可持续解聚技术的发展。

关键词: 聚丙烯; 解聚反应; NiO/Al₂O₃ 催化剂; 表面酸性调控; 金属氧化态; 液相产物选择性

中图分类号: X705; O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2025)04-0087-07

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0493

Catalytic Performance of NiO/Al₂O₃ Catalyst in Polypropylene Depolymerization under Atmospheric Pressure HUANG

Li-zhi¹, ZOU Zi-mo², DUAN Bai-chao², CAO Zhong², LIU Ya-li¹, WANG Lu-hui^{*1,3} (1. Zhejiang Key Laboratory of Petrochemical Pollution Control, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China; 2. Zhejiang Petroleum & Chemical Co., Ltd., Zhoushan 316299, China; 3. National-Local Joint Engineering Laboratory of Harbor Oil & Gas Storage and Transportation Technology, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China)

Abstract: The large accumulation of polypropylene (PP) waste has posed a serious threat to the environment. Thus, the development of green and efficient depolymerization technologies has been a key approach for resource utilization. We aimed to explore the catalytic performance of NiO/Al₂O₃ catalysts for PP depolymerization under mild and atmospheric pressure conditions, as well as the impact of their structural characteristics. It provides a theoretical basis and technical support for the efficient treatment of polypropylene waste. The NiO/Al₂O₃ catalysts were prepared by impregnation. Then, the physical and chemical properties of the catalysts were analyzed using characterization techniques such as TEM, XRD, NH₃-TPD, H₂-TPR, and XPS. PP depolymerization reactions were conducted to systematically evaluate the liquid-phase product yield, product distribution, and catalytic stability, with a focus on studying the role of surface acidity distribution and the regulation of metal oxidation states. Experimental results indicated that the 1% NiO/Al₂O₃ catalyst achieved a liquid-phase product yield of up to 35% at 340 °C, significantly outperforming the 1% Ni/Al₂O₃ and pure Al₂O₃ catalysts. Furthermore, the proportion of C5~C12 low-carbon hydrocarbons in the liquid phase reached 80%, demonstrating excellent selectivity. Surface acidity analysis revealed that NiO/Al₂O₃ had an optimized distribution of acidic sites, with an enhanced medium-strength acidic region, which significantly promoted PP depolymerization. Reduction behavior tests further indicated that the strong interaction between NiO particles and the support improved the dispersion and stability of the active metal, thus enhanced the catalytic performance. The 1% NiO/Al₂O₃ catalyst demonstrated high catalytic efficiency under mild, atmospheric conditions, and optimized surface acidity distribution and regulation of metal oxidation states being key to its excellent performance. This study will provide new insights for the high-value utilization of

收稿日期: 2024-12-23; 修回日期: 2025-02-05

基金项目: 浙江省自然科学基金联合基金项目(LZY23B030005); 岱山科技计划项目(202203)。

作者简介: 黄礼智(1999-), 男, 四川宜宾人, 硕士生, 主要研究方向为废塑料催化解聚。

通讯作者: 王路辉, E-mail: wangluhui1008@zjou.edu.cn。

PP waste, and promote the development of green and sustainable depolymerization technologies.

Key words: polyolefin; depolymerization reaction; NiO/Al₂O₃ catalyst; surface acidity regulation; metal oxidation state; liquid-phase product selectivity

塑料因其优异的性能在日常生活和商业活动中得到了广泛应用,但不合理的回收处理方式对环境造成了严重的负面影响,甚至可能引发不可逆的环境恶化。此外,全球塑料消费以年均 5.2% 的速度增长,进一步加剧了这一问题^[1]。其中,聚丙烯(Polypropylene, PP)作为一种典型的热塑性塑料,因其轻质、优异的力学性能及良好的耐化学腐蚀性,已成为全球使用量最大的塑料之一^[2],广泛应用于包装、汽车零部件、家电及医疗设备等多个领域。然而,随着聚丙烯制品的大规模生产与使用,其废弃物的处理已成为全球塑料污染问题的重大挑战^[3-5]。数据显示,每年约有 500 万吨聚丙烯废弃物未得到有效回收,其中一部分进入自然环境造成长期污染,另一些则通过填埋或焚烧等方式进行处理^[6]。然而,这些传统的处理方法不仅难以实现资源的循环利用,还伴随温室气体排放和二次污染等环境问题^[7]。因此,开发绿色高效的聚丙烯废弃物处理技术,推动其资源化利用,成为了实现“双碳”目标与促进环境保护的关键课题。

聚丙烯解聚技术通过化学或催化手段将其高分子结构裂解为低分子量烃类化合物,从而实现聚丙烯的资源化利用。通过解聚,聚丙烯可转化为丙烯、烷烃和芳烃等小分子烃类化合物,提供了二次资源利用的有效途径^[8]。然而,传统的解聚过程通常需要在高温高压的条件下进行,这不仅增加了能源消耗和操作成本,还对设备提出了较高的要求^[9]。因此,如何在温和常压条件下实现高效解聚,成为当前研究的热点与难点。

在聚丙烯解聚催化剂的选择上,镍基催化剂因其优异的催化性能、较低的成本以及在烃类转化中的广泛应用,得到了广泛关注。Ni 基催化剂通常负载于氧化铝(Al₂O₃)等高比表面积载体上,通过调控催化剂的制备方法和结构特性,可以显著提升其在聚丙烯解聚反应中的选择性与活性^[10,11]。Ni/Al₂O₃ 催化剂在碳氢化合物裂解等反应中表现出优异的催化性能^[12]。尽管如此,目前关于 Ni/Al₂O₃ 催化剂在温和常压条件下解聚聚丙烯的反应机理、产物分布及催化剂稳定性等方面的研究尚显不足。

近年来,温和常压解聚技术的研究逐渐与绿色化学理念相结合,旨在通过优化反应条件与催化剂设计,兼顾资源利用与环境保护^[13]。例如,通过调控 Ni 粒径和催化剂表面酸性分布,可以显著影响催化剂的反应性能和产物选择性^[14]。此外,水蒸气或氢气的引入有助于改善催化剂的抗积碳性能及使用寿命,从而提高其在实际应用中的稳定性^[15]。同时,采用先进的表征技术深入研究 Ni/Al₂O₃ 催化剂在解聚过程中的动态行为,为催化剂的设计优化和解聚工艺的提升提供理论支持,已成为该领域的重要研究方向。

尽管已有研究表明, Ni/Al₂O₃ 催化剂在聚丙烯高温催化热解中展现了优异的催化性能^[16],但尚未有文献报道其在温和常压条件下解聚聚丙烯的应用。因此,本研究旨在探索 Ni/Al₂O₃ 催化剂在温和常压条件下聚丙烯解聚反应中的应用,重点考察催化剂制备条件、反应气氛以及温度对解聚效率与产物分布的影响。通过实验表征与机理分析,本研究将探讨 NiO/Al₂O₃ 催化剂的活性位点作用及反应路径,为开发高效、可持续的聚丙烯解聚技术提供科学依据和技术支持。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Quantachrome NOVA4200e 型比表面和孔隙度分析仪(美国康塔仪器公司);FEI Talos F200S 型透射电子显微镜(美国 FEI 公司);DX-2700BH 型 X 射线衍射仪(丹东浩元仪器有限公司);TP-5080 型全自动多用吸附仪(天津先权仪器有限公司);PCA1200 型化学吸附仪(北京彼奥德电子有限公司);Scientific K-Alpha 型 X-射线光电子能谱仪(美国 Thermo Fisher 公司)。

六水硝酸镍(Ni(NO₃)₂·6H₂O)、甘氨酸(分析纯)(国药集团化学试剂有限公司); γ -Al₂O₃(分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司);S1003 均聚聚丙烯(浙江石油化工有限公司)。

1.2 NiO/Al₂O₃ 催化剂制备

采用浸渍法制备催化剂,首先将 0.148 6 g 六水合硝酸镍和 0.053 7 g 甘氨酸溶解于适量去离子水中超声振荡 30 min,以充分溶解,将上述溶液

逐滴加入到 2.97 g Al₂O₃ 中,快速不断搅拌,直至样品呈稠状,之后将样品在 30 ℃ 下静置过夜。最后将上述样品置于马弗炉中焙烧,2 ℃/min 升温至 550 ℃,冷却至室温后得到催化剂。

1.3 催化剂表征

氮气吸/脱附测试:将样品在 300 ℃ 下预处理 3 h,除去样品水分及杂质,然后在 -196 ℃ 条件下以 N₂ 为介质进行吸/脱附测试。采用多点 BET 方程计算比表面积。

透射电子显微镜 (TEM) 分析:样品使用乙醇为分散剂超声分散后置于铜网之上,经过碳膜处理以后采用透射电子显微镜进行观测。

X 射线衍射 (XRD) 分析:阳极为 Cu K α ,电压为 40 kV。扫描速率为 3°/min,范围为 10°~80°。

NH₃-TPD 实验:取 100 mg 催化剂放置于石英管中,两端用石英棉固定。通入 He,400 ℃ 预处理 20 min,待温度降到室温后吸附 NH₃,吸附饱和后通 He 吹扫出物理吸附部分,然后以 10 ℃/min 升温至 900 ℃,使用 TCD 记录曲线。

H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR) 实验:取 100 mg 催化剂放置于石英管中,两端用石英棉固定。通入 Ar,400 ℃ 预处理 20 min,待温度降到室温后切换成 5% H₂/Ar 混合气,以 10 ℃/min 升温至 900 ℃,使用 TCD 记录氢气消耗曲线。

1.4 催化剂测试

催化剂活性测试实验采用 250 mL 的三颈烧瓶作为反应容器,反应过程中通入氮气作为保护气体。气相和液相产物的质量计算依据以下公式进行。

气体产物计算公式:

$$X_{\text{气}} = (m_{\text{气}} / m_{\text{原料}}) \times 100\% \quad (1)$$

液体产物计算公式:

$$X_{\text{液}} = (m_{\text{液}} / m_{\text{原料}}) \times 100\% \quad (2)$$

利用气相色谱进行气体、液体产物成分的定性和定量分析,定量方法采用面积归一化法计算每种物质含量的百分比。气相产物测量色谱柱型号为 plot-Al₂O₃ 色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μ m);载气为氢气;液相产物测量色谱柱型号为 CBX-1 色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μ m);载气为氮气。

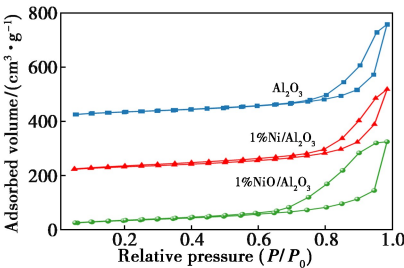
2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 氮气吸脱附分析

通过低温氮气物理吸附测试对催化剂的介孔

结构、比表面积和平均孔径进行了表征,测试结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,吸附-脱附等温线呈现出典型的 H3 型回滞环,表明催化剂具有典型的介孔结构。在催化反应过程中,介孔结构能够有效提高传质效率,促进反应物在催化剂表面孔隙中的扩散,从而提升催化性能。表 1 列出了催化剂的织构性质数据,由表 1 可知,Al₂O₃ 载体的比表面积和平均孔径分别为 123.4 m²/g 和 19.5 nm,而负载氧化镍后,比表面积和平均孔径分别降低至 120.3 m²/g 和 16.6 nm,表明活性组分 NiO 颗粒部分占据了介孔孔隙。



Al₂O₃ 和 Ni/Al₂O₃ 分别沿垂直轴上移 200 和 400 cm³/g

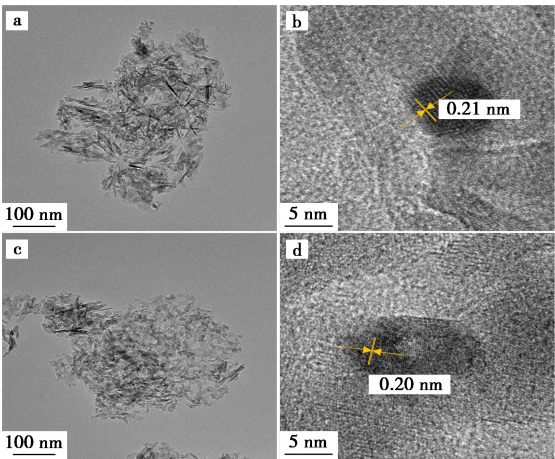
图 1 氮气吸-脱附等温线

Fig.1 Isotherms of N₂ adsorption-desorption

表 1 不同催化剂的织构性质

Tab.1 Textural properties of different catalysts

材料	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
Al ₂ O ₃	123.4	0.6	19.5
1% Ni/Al ₂ O ₃	115.3	0.5	17.3
1% NiO/Al ₂ O ₃	120.3	0.5	16.6



a、b.NiO/Al₂O₃;c、d.Ni/Al₂O₃

图 2 催化剂的 TEM 图像

Fig.2 TEM images of catalysts

2.1.2 TEM 分析

通过透射电镜 (TEM) 对催化剂的结构形貌

进行表征,结果如图 2 所示。由图 2 可知, $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂形成了多孔的基底,它是由不规则的 Al_2O_3 纳米粒子堆积而成。同时介孔结构为 Ni 颗粒的负载提供了空间。图 2b 中能观测到 NiO 的 (200) 晶面。图 2d 中观察到还原后催化剂的 Ni 的 (200) 晶面。

2.1.3 XRD 测试

图 3 展示了催化剂的 XRD 图谱。纯 Al_2O_3 载体的图谱中可以观察到清晰的衍射峰,这些峰归属于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,显示出典型的 γ 相特征。较高的峰强度表明 Al_2O_3 载体具有良好的结晶度。当 Ni 负载于 Al_2O_3 上时,尽管 Al_2O_3 的衍射峰强度显著减弱,其峰位仍保持不变,表明 Al_2O_3 晶相结构并未受到明显破坏。同时,没有检测到明显的金属 Ni 或 NiO 的独立衍射峰,这可能是由于 NiO 颗粒在 Al_2O_3 表面高度分散,且晶粒尺寸小于 XRD 的检测限。在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 还原处理后, Ni 颗粒依然未表现出明显的衍射峰,说明预处理后 Ni 未发生明显团聚。

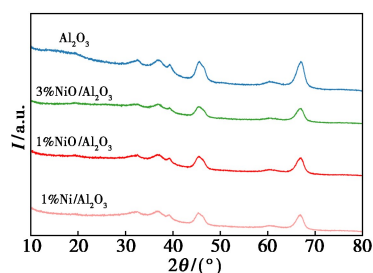


图 3 催化剂的 XRD 谱图

Fig.3 XRD profiles of catalysts

2.1.4 NH_3 -TPD 测试

图 4 展示了不同催化剂的 NH_3 -TPD 曲线。 Al_2O_3 表现出明显的弱酸性峰,表明其表面具有丰富的弱酸性位点。负载 NiO 后,弱酸性位点的脱附量显著减少,这表明部分酸性位点被 NiO 覆盖,导致整体酸性减弱。相比之下, $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的酸性位点特性与 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂存在显

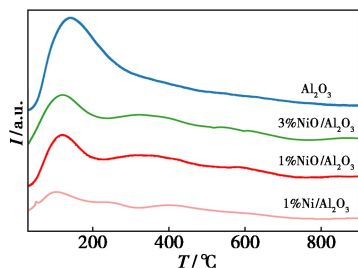


图 4 催化剂的 NH_3 -TPD 谱图

Fig.4 NH_3 -TPD profiles of catalysts

著差异。与 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 相比, $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 NH_3 脱附峰在 $200\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的中强酸性区域显著增强,表明 NiO 的引入显著提升了催化剂表面酸性的强度和分布。增强的酸性可能归因于 NiO 颗粒在 Al_2O_3 表面均匀分散,促进了 Lewis 酸性位点的生成,同时可能抑制 Brønsted 酸位点的过度作用,从而优化了酸性位点的分布特性。

相比之下, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 NH_3 脱附信号较弱,表明其酸性位点的数量和强度均较低。这可能是由于还原后的金属 Ni 部分覆盖了酸性位点,导致整体酸性活性下降。酸性位点的减少直接影响了聚丙烯催化解聚过程中 $\text{C}-\text{C}$ 键断裂的效率以及中间产物的生成,进而显著降低了液相产物的选择性和总产率。

综上所述, $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在聚丙烯解聚反应中表现出较高的催化活性,原因在于其更优的酸性位点分布和强度。这表明,通过调控 NiO 与 Al_2O_3 载体之间的相互作用,可以有效优化催化剂的表面酸性及其催化性能。

2.1.5 H_2 -TPR 测试

图 5 展示了催化剂在程序升温还原过程中的还原行为。对于 $1\%\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,主要在 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 区间出现一个峰,该峰归因于金属与载体之间中等强度相互作用的影响;在 $650\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 区间出现另一个峰,该峰则主要由金属与载体之间的强相互作用导致。此外,仅观察到高温峰较弱,表明大部分镍物种以表面分散状态存在。相比之下, $3\%\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的还原行为有所不同,其在 $200\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 区间出现一个低温峰,反映少量团聚在载体表面的 NiO 颗粒;在 $500\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 区间出现一个宽峰,表明大部分镍物种通过与载体之间的强相互作用而稳定存在。

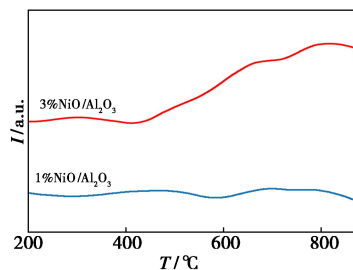


图 5 催化剂的 H_2 -TPR 图谱

Fig.5 H_2 -TPR profiles of catalysts

2.1.6 X 射线电子能谱分析

通过 XPS 分析表征了表面 Ni 的化学状态,结果如图 6 所示。对于 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品, Ni 2p 峰

的分解和拟合结果表明,镍以 NiO (结合能 BE = 854.9 eV) 和与载体具有强相互作用的 Ni²⁺ (BE = 856.8 eV) 两种形式存在^[17],其中 NiO 占观察物种的比例为 52%。这表明在催化剂制备过程中, NiO 在 Al₂O₃ 载体表面实现了均匀分散,且镍主要以氧化态存在。相比之下, Ni/Al₂O₃ 催化剂的 XPS 光谱显示其表面存在金属 Ni⁰ 和 Ni²⁺ 的混合态,其中金属 Ni⁰ 的信号较弱,这可能归因于催化剂还原不完全或空气中部分再氧化的发生。

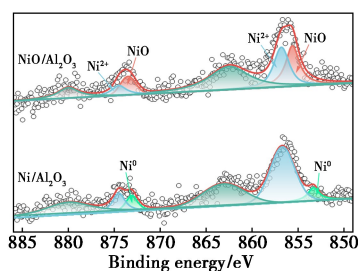


图 6 催化剂的 XPS 图谱

Fig.6 XPS profiles of catalysts

NiO/Al₂O₃ 催化剂表现出的优异催化活性可归因于 Ni²⁺ 物种在聚丙烯裂解反应中扮演的关键活性位点角色。与金属 Ni⁰ 相比, Ni²⁺ 能够更有效地促进脱氢和化学键断裂反应^[18],这主要得益于其与聚合物链及反应中间体的强相互作用。此外, XPS 分析还显示, NiO/Al₂O₃ 表面 Ni/Al 原子比高于 Ni/Al₂O₃, 这表明 NiO/Al₂O₃ 催化剂具有更好的表面分散性以及更高的活性位点可及性。上述结果进一步强调了优化活性金属化学态在提升催化性能中的重要性。

2.2 催化剂解聚性能测试

2.2.1 不同催化剂解聚反应产率及产物分布

聚丙烯解聚反应在 340 °C 条件下进行,反应时间为 8 h,搅拌转速为 200 r/min,通入氮气流量为 15 mL/min,聚丙烯投料量为 5 g,催化剂用量为 0.25 g。

实验结果表明,液相产物的收率随着反应时间的延长而逐渐增加,表明液相产物的生成是一个累积过程。不同催化剂的液相产物收率及增长速率存在显著差异,反映了催化剂在聚丙烯解聚反应中的性能差异。

1% NiO/Al₂O₃ 催化剂表现出最佳性能,其液相产物收率增长迅速,并在较短时间内趋于平稳,最终接近 35%。这表明 1% NiO/Al₂O₃ 对聚丙烯裂解反应具有优异的催化性能,且液体产物选择性较高。相比之下, 3% NiO/Al₂O₃ 催化剂的液相

产物收率略低于 1% NiO/Al₂O₃,但仍保持较高水平。1% Ni/Al₂O₃ 催化剂的液相产物收率相对较低,其随时间呈线性增长趋势,显示其催化活性较弱。尽管 1% Ni/Al₂O₃ 表现出稳定的增长率,但其产率始终较低。Al₂O₃ 催化剂的液相产物收率最低,随时间缓慢增长,这可能是由于其缺乏有效的金属活性位点。1% NiO/Al₂O₃ 催化剂能够在较短时间内实现液相产物的高效转化,而 1% Ni/Al₂O₃ 和 Al₂O₃ 催化剂的液相产物收率随反应时间延长虽有所增加,但增幅较小,显示出其催化性能不足以在较短时间内实现高效转化。

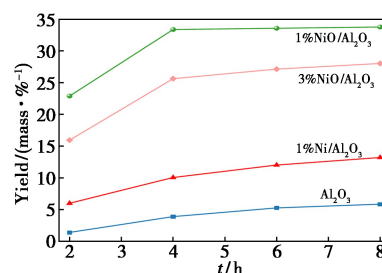


图 7 不同催化剂的液相收率

Fig.7 Liquid-phase yield of different catalysts

图 8 展示了不同催化剂在聚丙烯解聚反应中的气体和液体产物产率分布。Al₂O₃ 催化剂的总产率最低,表明其催化活性较差。相比之下, 1% Ni/Al₂O₃ 催化剂的总产率有所增加,说明其对液体产物具有更高的选择性,其催化性能优于 Al₂O₃ 催化剂。1% NiO/Al₂O₃ 催化剂表现出最高的总产率,且气体与液体产率均有显著增加,表明其对聚丙烯解聚具有优异的催化活性。3% NiO/Al₂O₃ 的总产率略低于 1% NiO/Al₂O₃,但仍高于 Al₂O₃ 和 1% Ni/Al₂O₃ 催化剂;然而,其液体产率下降较为明显。

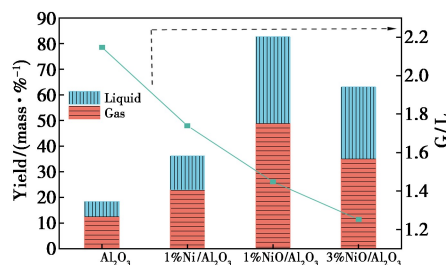


图 8 聚丙烯解聚产物分布

Fig.8 Product distribution of polypropylene depolymerization

图中曲线显示了气液比 (G/L) 的变化,反映了气体和液体产物分布的相对趋势。Al₂O₃ 和 1% Ni/Al₂O₃ 的气液比值较高,表明气体产物占

主导地位。相比之下,1% NiO/Al₂O₃ 的气液比值显著降低,表明液体产物选择性提高,其液体产率表现良好。尽管 3% NiO/Al₂O₃ 的气液比值进一步降低,但总产率有所减少,这与 NH₃-TPD 实验表明的催化剂酸性位点分布相关。

1% NiO/Al₂O₃ 在聚丙烯解聚反应中表现出最佳的综合性能,主要表现在高总产率、较低气液比及偏向液体产物的生成,适合用于液体燃料或化学品的制备。

表 2 显示了不同催化剂对气相产物选择性的影响。结果表明,4 种催化剂均对丙烯表现出良好的选择性,其中 1% NiO/Al₂O₃ 催化剂的丙烯选择性最高,达到 21.2%。图 9 展示了液相产物的碳数分布,其中不同催化剂对 C5~C12、C21~C35 等产物范围的选择性差异显著。对于纯 Al₂O₃ 催化剂,其 C5~C12 产物的比例最低,仅约 10%,表明其催化解聚生成低碳数液体产物的能力较弱。相比之下,1% Ni/Al₂O₃、1% NiO/Al₂O₃ 和 3% NiO/Al₂O₃ 催化剂的 C5~C12 比例显著提高,说明引入 Ni 或 NiO 后,催化剂的裂解活性显著增强,能够有效促进高碳数聚合物向低碳数烃类的转化。与此同时,C21~C35 高碳数产物比例大幅下降,最低降至约 5%。尤其是 1% NiO/Al₂O₃ 催化剂,其 C21~C35 产物的含量最低,进一步表明其在高碳数化合物解聚方面具有优异的催化性能。

表 2 气相产物分布

Tab.2 Gas-phase product distribution

	CH ₄ /	C ₂ H ₆ /	C ₂ H ₄ /	C ₃ H ₈ /	C ₃ H ₆ /	C ₄ ⁺ /
	%	%	%	%	%	%
Al ₂ O ₃	0.7	2.3	0.3	2.3	12.8	81.6
1% Ni/Al ₂ O ₃	1.0	3.0	0.3	3.5	17.2	75.0
1% NiO/Al ₂ O ₃	1.3	3.7	0.3	3.8	21.2	69.7
3% NiO/Al ₂ O ₃	1.4	3.6	0.3	3.8	16.9	74.0

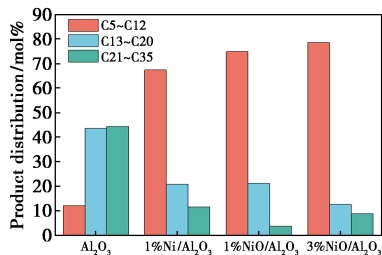


图 9 液相产物分布

Fig.9 Product distribution identified in liquid phase

2.2.2 不同温度下解聚反应产率及产物分布

聚丙烯解聚反应分别在 320、340 和 360 °C 下

进行,反应时间为 8 h,搅拌转速为 200 r/min,氮气流量为 15 mL/min,聚丙烯投料量为 5 g,催化剂为 1% NiO/Al₂O₃,用量为 0.25 g。

实验结果显示,随着反应温度的升高,液相产率呈现显著的增长趋势,尤其是在反应前 3 h 内增长最为明显。在 320 °C 条件下,液相产率增长速率较慢,反应 3 h 后产率约为 8%。在 340 °C 条件下,液相产率的增长速率显著提升,3 h 内达到约 30%,随后增长幅度逐渐减缓。在 360 °C 条件下,液相产率在前 3 h 内快速上升至约 40%,随后增长趋于平稳,最终液相产率接近 45%。这一趋势表明,温度升高可以有效促进液相产物的生成,特别是在高温条件下,反应速率和液相收率均有明显提高。

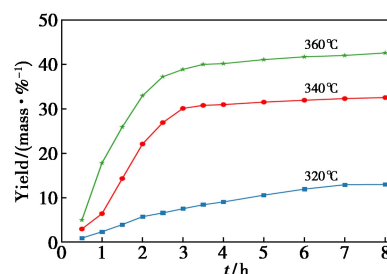


图 10 不同温度的液相收率

Fig.10 Liquid-phase yield of different temperatures

图 11 展示了不同催化剂在聚丙烯解聚反应中的气体和液体产物产率分布。320 °C 下,总产率最低,表明在该温度条件下催化剂的活性较弱。随着反应温度升高至 340 °C,气相和液相产率均显著提升,其中气相产率约为 48%,液相产率为 33%。当反应温度进一步升高至 360 °C 时,催化剂表现出最高的总产率,气相产率与 340 °C 时相近,而液相产率提高了约 10%。图中气液比曲线显示,随着反应温度的升高,气液相比值逐渐降低,液相产物比例增加。这表明温度的升高能够有效促进液体产物的生成,有利于油品的形成。

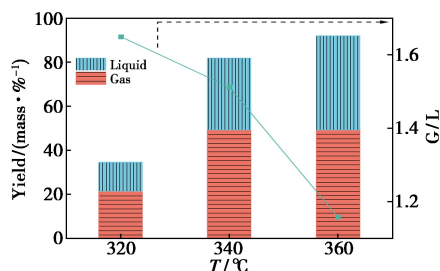


图 11 聚丙烯解聚产物分布

Fig.11 Product distribution of polypropylene depolymerization

表 3 显示了不同催化剂对气相产物选择性的影响。结果表明,随着温度的升高,丙烯的选择性呈现一定程度的增加。然而,低碳烷烃的选择性也随之升高,表明高温条件下碳碳键断裂反应得到强化,从而促进低碳化合物的生成。图 12 展示了液相产物的碳数分布,不同反应温度对 C5~C12 和 C21~C35 等产物范围的选择性产生了显著影响。在 320 °C 下,C5~C12 产物比例最低,仅约 58%,表明在较低温度下催化裂解生成低分子量油品的能力较弱。随着反应温度升高至 340 和 360 °C,C5~C12 产物比例显著增加,达到约 75%,同时液相产物的总收率也明显提升,实际收率高于 20%。此外,在 320 °C 条件下,C13~C20 碳数产物的占比最高达到 35%,而在 340 和 360 °C 条件下,其比例显著降低,在液相产物中占比仅约 20%。这一变化表明,反应温度的提高能够有效促进低分子量油品的生成,同时抑制高碳数产物的形成。

表 3 气相产物分布

Tab.3 Gas-phase product distribution

温度/ °C	CH ₄ / %	C ₂ H ₆ / %	C ₂ H ₄ / %	C ₃ H ₈ / %	C ₃ H ₆ / %	C ₄ ⁺ / %
320	0.9	3.0	0.4	2.3	14.2	79.2
340	1.3	3.7	0.3	3.8	21.2	69.7
360	1.5	4.1	0.4	4.5	22.5	67.0

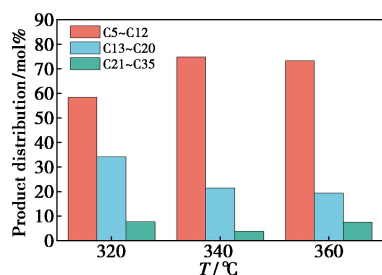


图 12 聚丙烯解聚液相产物分布

Fig.12 Product distribution of liquid phase for polypropylene depolymerization

3 结论

本文采用浸渍法制备了 Ni/Al₂O₃ 催化剂,并对其进行聚丙烯解聚反应活性测试。重点研究了优化催化剂的设计和调控,实现聚丙烯在常压条件下的高效解聚。主要结论如下:1% NiO/Al₂O₃ 催化剂在 PP 解聚反应中表现出最优性能,其液相产物选择性较高,总产率显著优于 1% Ni/Al₂O₃ 和纯 Al₂O₃ 催化剂。这表明 NiO 的引入显

著提升了催化剂的解聚效率和产物分布的调控能力。通过表征发现,NiO 的高分散性、适宜的酸性位点强度和分布,以及活性金属氧化态(Ni²⁺)的存在,是催化剂高效解聚性能的主要原因。本研究证明了在温和常压条件下通过优化催化剂设计,可以实现 PP 的高效资源化利用,为开发环境友好的聚丙烯解聚催化剂提供了新思路。

参考文献:

- [1] Cui Y, Zhang Y, Cui L, Liu Y, Li B, Liu W. *J. Cleaner Prod.*, 2023, **411**:137-303.
- [2] Hossain M T, Shahid M A, Mahmud N, Habib A, Rana M M, Khan S A, Hossain M D. *Discov. Nano*, 2024, **19**(1):2.
- [3] Chen Y M, Li N X. *Mod. Chemical Res.*, 2023, **21**:171-173.
陈昱萌,李楠鑫.当代化工研究,2023,**21**:171-173.
- [4] Hu Z Y, Zhang J X, He Y L. *Chem. Ind. Eng. Prog.*, 2023, **42**(2):631-640.
胡兆岩,张景新,何义亮.化工进展,2023,**42**(2):631-640.
- [5] Chen L, Gao S X, Xu Y L. *Acta Ecol. Sin.*, 2021, **41**(8):3 315-3 324.
陈蕾,高山雪,徐一卢.生态学报,2021,**41**(8):3 315-3 324.
- [6] Saleem J, Moghal Z K B, Shakoor R A, McKay G. *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, **24**(15):12 368.
- [7] Zhang K. *Resour. Recycling*, 2024, (1):20-23.
章轲.资源再生,2024,(1):20-23.
- [8] Martín A J, Mondelli C, Jaydev S D, Pérez-ramírez J. *Chem*, 2021, **7**(6):1 487-1 533.
- [9] Azam M U, Afzal W, Graça I J C. *Catalysts*, 2024, **14**(7):450.
- [10] Farooq A, Song H, Park Y K, Rhee G H. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2021, **46**(34):18 085-18 092.
- [11] Liu B, You C, Wang H. *Chem. Eng. J.*, 2024, **501**:157 728.
- [12] Yan M, Yang Y, Chen F, Hantoko D, Pariatamby A, Kanchanapit E J, Research P. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2023, **30**(46):102 560-102 573.
- [13] Jiao X, Zheng K, Hu Z, Zhu S, Sun Y, Xie Y J. *Adv. Mater.*, 2021, **33**(50):2 005 192.
- [14] Huang J, Veksha A, Chan W P, Lisak G J. *Appl. Catal. A*, 2021, **622**:118 222.
- [15] Vance B C, Kots P A, Wang C, Granite J E, Vlachos D G. *Appl. Catal. B*, 2023, **322**:122 138.
- [16] Khani Y, Valizadeh S, Yim H, Chen W H, Ko C H, Lee S H, Jung S C, Park Y J. *Chem. Eng. J.*, 2023, **477**:147 053.
- [17] Sun Y, Jiang E, Xu X, Wang J, Li Z. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **6**(11):14 660-14 668.
- [18] Goel A, Moghaddam E M, Liu W, He C, Kontinen J J. *Management Energy Convers. Manage.*, 2022, **268**:116 020.