



超薄b轴取向的ZSM-5分子筛催化聚烯烃制芳烃

范怡怡, 陈文君, 刘跃, 徐可清, 张帆*

四川大学化学学院, 成都 610064

* 联系人, E-mail: fanzhang@scu.edu.cn

2024-09-22 收稿, 2024-11-14 修回, 2024-12-30 接受, 2025-01-08 网络版发表

国家重点研发计划(2021YFA1501700)、国家自然科学基金(22272114)、四川大学基本科研业务费(2022SCUNL103)和四川大学“百人计划”(20822041E4079)资助

摘要 在芳烃生产技术领域, 直接利用废弃聚烯烃塑料作为碳源选择性转化为芳烃, 为传统石化路线提供了新的替代方案. 本文报道了一种b轴厚度可控的ZSM-5纳米片催化剂, 能够在较低温度下高效催化高密度聚乙烯(HDPE)转化为芳烃. 其中, 具有最薄片状结构的b-ZSM-5-30 nm催化剂在400℃下反应1 h, 能达到约80%的产物收率, 其中芳烃在C₅₊产物中的选择性为83.2%, 且单环芳烃占芳烃产物的90.6%. 我们通过吡啶红外、智能重量分析、热重及紫外光谱表征等实验表明, ZSM-5纳米片催化剂的外部酸位点浓度和扩散作用协同促进了聚烯烃的高效转化, 同时b轴厚度的减小降低了芳烃在沸石外表面的累积和焦炭的形成, 提高了催化剂的稳定性. 此外, 该催化剂还可有效催化多种含有聚烯烃的实际废弃塑料的解聚, 为废塑料处理提供了一种工业和经济上可行的解决方案.

关键词 聚烯烃, 芳烃, ZSM-5纳米片, b轴厚度

塑料凭借其成本低廉、重量轻便、实用性强、耐用性佳等优势, 在工业生产和日常生活中被广泛应用^[1,2]. 近几十年来, 塑料产量持续快速增长, 但只有不到10%的废塑料得到有效的回收利用^[3,4]. 这些废塑料的在自然生态系统中的累积导致严重的环境污染、资源浪费以及生物健康问题^[5~7]. 聚烯烃在塑料中占比超过50%, 由于其C-C键和C-H键的化学惰性, 使得聚烯烃的回收困难且效率低下^[8]. 目前, 聚烯烃废弃物的处理主要依赖填埋或焚烧, 但前者对处理技术要求十分严格, 不仅浪费土地资源, 而且可能会造成土壤污染和地下水污染, 而后者则会产生大量的二氧化碳和有毒化学物质, 加剧气候变化、破坏生态系统^[9~12]. 因此, 迫切需要探索新的回收策略和技术, 以应对愈加严峻的全球塑料危机. 化学回收技术通过一系列化学反应将废塑料转化为小分子, 这些小分子可以作为工业生产的通用原料, 进一步参与到化学品合成中, 从而为解决

塑料危机提供了新的思路^[13~15]. 例如, Vlachos等人^[16]使用Pt/WO₃/ZrO₂和HY分子筛在225℃下对聚乙烯进行加氢裂化, 成功制备了燃料和润滑剂. Huang等人^[17]通过在Pt/SiO₂上原位包覆介孔SiO₂壳层, 在250℃时催化聚乙烯氢解得到了分布较窄的短链烷烃. Scott团队^[18]采用氢解/芳构化的串联路径转化聚乙烯, 在280℃、无溶剂、无外加氢的条件下获得了高附加值的长链烷基芳烃. 此外, 聚乙烯还可以通过低温氧化途径选择性制备C₁₀~C₂₀二元酸^[19]. 尽管现有聚烯烃化学回收路径仍面临反应效率低、催化剂成本高昂、工艺难以放大等挑战, 但通过化学回收将聚烯烃转化为高附加值化学品的前景仍十分广阔.

芳烃作为重要的平台分子和燃料添加剂, 广泛用于合成材料、建材、医药、农药等领域, 受到了人们的广泛关注^[20,21]. 当前, 芳烃的主要生产途径是石脑油催化重整, 但该方法存在原料来源单一、供需矛盾突

引用格式: 范怡怡, 陈文君, 刘跃, 等. 超薄b轴取向的ZSM-5分子筛催化聚烯烃制芳烃. 科学通报, 2025, 70: 2914–2923

Fan Y, Chen W, Liu Y, et al. Catalytic conversion of polyolefins to aromatics by ultra-thin b-axis oriented ZSM-5 zeolite (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 2914–2923, doi: [10.1360/TB-2024-0990](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0990)

出等问题。因此,开发非石油资源生产芳烃的替代路线具有重要意义。将聚烯烃高选择性地转化为芳烃不仅能够改善芳烃供需不平衡问题,还能减少塑料污染。近年来,沸石催化热解聚烯烃废物直接转化为芳烃成为一个新兴趋势。然而,由于反应温度较高(500~800℃),该过程易产生副反应,导致低价值气体(如甲烷)和多环芳烃的生成^[22-24]。因此,在较温和的条件下发展聚烯烃的芳构化反应成为一个广泛关注的研究方向^[25]。在400℃下,Xiao等人^[26]利用s-ZSM-5和Zn/meso-ZSM-5催化剂将聚乙烯成功转化为芳烃,但这一过程效率仍需进一步提高。这说明从聚乙烯废物中生产芳烃的可持续路线非常理想,但需要对催化剂进一步设计。

沸石催化剂因其独特的孔结构、可调的酸性以及卓越的稳定性,在聚烯烃的选择性催化转化以制备高附加值产物方面展现出极其广阔的应用前景。分子筛的催化活性受到多种因素的制约,如孔道结构。Zhang^[27]利用不同分子筛(SAPO-34、MCM-41、ZSM-5)对LDPE进行低温熔融催化,其中,ZSM-5对芳烃的选择性为64.1%,其他催化剂则低于20%,这说明沸石的孔道结构对芳香族产物的选择性起着决定性作用。除了分子筛孔道结构的影响,裂解产物的分布在很大程度上也受酸强度和密度的影响^[28,15]。Coelho等人^[29]利用一系列具有不同硅铝比的HZSM-5对HDPE进行催化裂化,发现随着总酸密度的增加,HDPE的降解温度降低。此外,有研究进一步表明,聚烯烃的催化裂化活性与分子筛Brønsted酸密度存在显著的正相关关系。具体而言低密度聚乙烯(LDPE)通过端链裂解的初级转化主要由Brønsted酸位点催化^[30]。然而,沸石结构中的单一微孔通常会施加扩散约束,这将极大地影响其催化性能。因此,非常希望缩短反应物或反应中间体在沸石表面和晶内的扩散路径,从而消除扩散约束。缩短扩散路径有两种主要方法:一是通过在沸石晶体中构建多级孔道,将沸石的酸性、择形性与多孔材料的自由扩散特性相结合^[31]。Yu等人^[32]采用双硅源调控ZSM-5的介孔率,在LDPE转化率为50%时,Z-0.02-0.2所需温度比常规的ZSM-5低40℃。另一种有效策略是合成沸石纳米片,研究发现,反应分子在直通孔道中的扩散速度高于锯齿形通道^[33]。因此,具有较短扩散长度和较快传质速度的层状纳米沸石成为研究热点,并在多种催化反应中得到广泛应用^[34-37]。Xiao等人^[38]发现,ZSM-5沸石纳米片较短的b轴厚度有助于提高扩散性能,减少聚乙烯转化过程的焦炭累积,并显著提高烯烃产率。由于沸

石纳米片的b轴厚度对传质、扩散途径、催化选择性及活性均有重要影响,因此,研究不同b轴厚度的分子筛纳米片在聚烯烃芳构化中的应用具有重要意义。

本文探讨了ZSM-5片状分子筛b轴厚度对催化聚乙烯芳构化反应的影响。在催化剂总酸量相同的条件下,b轴厚度越小,催化剂的反应活性越高。进一步实验表明,聚烯烃的转化速率主要受催化剂外部酸位点浓度的控制,外部酸位点浓度与扩散作用协同促进了聚烯烃的高效转化;同时,b轴厚度的减小减少了芳烃在沸石外表面的累积和焦炭的形成,从而提高了催化剂的稳定性。催化剂对不同类型的聚烯烃塑料均表现出良好的反应性和广泛的适应性。

1 实验

1.1 催化剂的制备

(i) 化学试剂。四丙基氢氧化铵(TPAOH, 40 wt%)、原硅酸四乙酯(TEOS)、三氯化铝六水合物($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)均购于上海泰坦科技股份有限公司;四丙基氢氧化铵(TPAOH, 25 wt%)购于国药集团化学试剂有限公司;氟化铵(NH_4F)购于成都蜀试生物科技有限公司。

(ii) 制备种子溶液和ZSM-5纳米片。不同b轴厚度ZSM-5分子筛的合成主要参考文献^[35]中的方法。TPAOH和TEOS的混合溶液水热一定时间后得到种子溶液(SS)。将TPAOH与水混合,剧烈搅拌,向其中缓慢滴加SS和TEOS以得到不同b轴厚度的催化剂,然后向其中分别加入 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4F 的水溶液,将得到的溶液装入水热釜中,170℃水热72 h,降至室温,洗涤,干燥,煅烧,得到不同b轴厚度的ZSM-5,分别命名为b-ZSM-5-30 nm、b-ZSM-5-90 nm、b-ZSM-5-300 nm。通过调控 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的用量合成硅铝比为60的b-ZSM-5-90 nm-60催化剂。详细的合成方法以及催化剂的表征手段见补充材料。

1.2 催化剂性能评价

本研究中的催化活性评估均采用红外快速升温管式炉进行。在实验过程中,采用氩气作为载气,高密度聚乙烯(HDPE)与催化剂通过石英棉隔离。反应生成的气体产物和液体产物分别被收集,利用气相色谱质谱联用仪和气相色谱仪对产物进行定性和定量分析。详细的催化剂性能评价以及色谱分离产物示意图(图S1)见补充材料。

2 结果与讨论

2.1 ZSM-5纳米片的结构特征

通过水热法合成的催化剂包括b-ZSM-5-300 nm、b-ZSM-5-90 nm、b-ZSM-5-30 nm，其硅铝比基本保持一致(表1)。图1(a)~(c)的扫描电子显微镜(SEM)和内插的粒径分布统计图显示，得到的三个样品呈现片状形貌，平均b轴厚度分别为302.5、90.6、29.9 nm。在透射电子显微镜(TEM)和选区电子衍射SAED图中(图1(d))，催化剂展现出沿[010]轴的MFI直线型通道^[35]，这表明通过优化合成条件，可以精确控制催化剂的形貌和尺寸，实现对纳米结构的精确调控。通过X射线衍射技术(XRD)对样品进行分析，如图1(e)所示，所有样品均展

现出MFI拓扑结构的特征衍射峰，并且高度结晶^[39]。由样品的N₂吸附-解吸曲线(图1(f))可以看出，三个样品均符合I型等温线特征，即在相对压力较小时，样品存在明显的吸附增强，表明所有ZSM-5纳米片均具有典型的微孔结构，并且不同b轴厚度的ZSM-5催化剂具有相近的比表面积。其中，b轴厚度最小的b-ZSM-5-30 nm样品的N₂吸附-解吸曲线表明在较高的相对压力下出现了一个非常明显的H4型回滞环，说明样品中有大量的介孔存在，这可能与晶间空隙有关^[40]。通过氨程序升温脱附(NH₃-TPD)和吡啶红外光谱(Py-IR)技术对不同分子筛的酸性质进行了测定。由图1(g)和表1可知，在温度235和450℃处，所有催化剂都呈现出两个不同的NH₃解吸峰，分别对应于弱酸位点和强酸位点。测量结果表

表 1 不同b轴厚度ZSM-5纳米片催化剂的结构和酸性质

Table 1 Structure and acid properties of ZSM-5 nanosheet catalysts with different b-axis thicknesses

催化剂	硅铝比 ^{a)}	比表面积 (m ² /g) ^{b)}	孔容(cm ³ /g) ^{c)}			氨气吸脱附(μmol g ⁻¹)		吡啶红外(μmol g ⁻¹)	
			微孔	介孔	总孔容	弱酸	强酸	Bronsted酸	Lewis酸
b-ZSM-5-30 nm	44.8	360.9	0.14	0.33	0.47	343.0	295.4	463.4	175.0
b-ZSM-5-90 nm	44.9	344.4	0.15	0.09	0.24	316.9	267.0	421.2	162.7
b-ZSM-5-300 nm	44.5	341.8	0.15	0.08	0.23	352.6	270.8	471.6	151.8

a) 硅铝比由XRF测定; b) 比表面积由N₂吸脱附表征测定; c) 孔容由N₂吸脱附表征测定

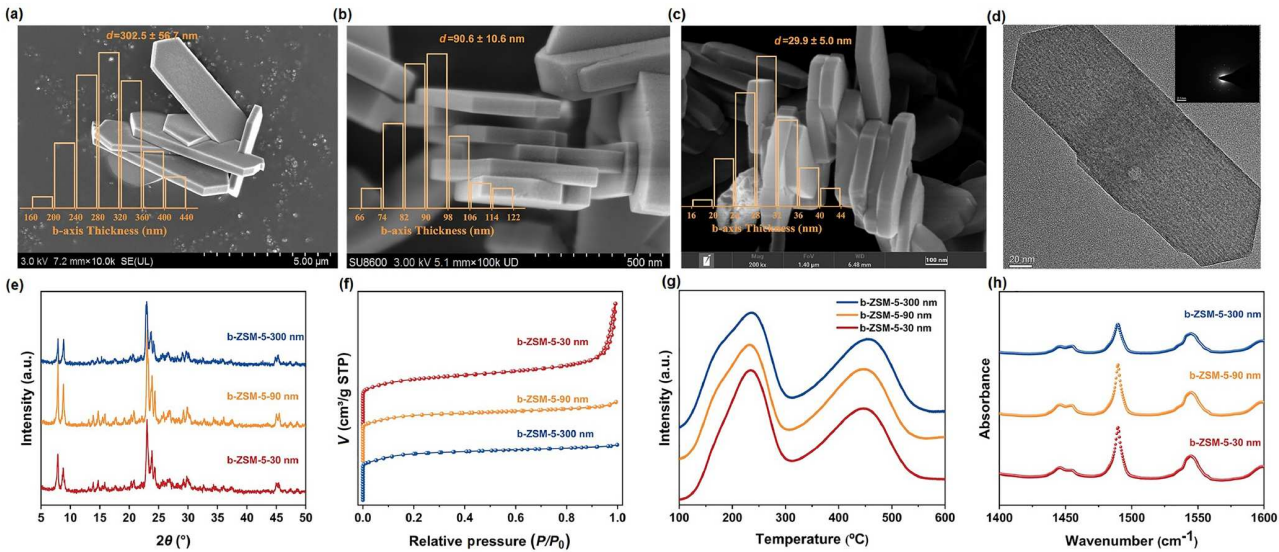


图 1 (网络版彩色)不同b轴厚度ZSM-5纳米片催化剂的表征。(a~c) b-ZSM-5-300 nm、b-ZSM-5-90 nm、b-ZSM-5-30 nm的SEM图(内插图为催化剂的粒径统计分布图); (d) b-ZSM-5-30 nm催化剂的TEM图(内插图为选区电子衍射SAED图); (e) XRD图; (f) N₂吸附-解吸等温线; (g) NH₃-TPD图; (h) Py-IR光谱

Figure 1 (Color online) Characterization of ZSM-5 nanosheet catalysts with different b-axis thicknesses. (a~c) SEM images of b-ZSM-5-300 nm, b-ZSM-5-90 nm, b-ZSM-5-30 nm (the inner illustration is the statistical distribution of catalyst particle size); (d) TEM diagram of b-ZSM-5-30 nm catalyst (SAED diagram for selected electron diffraction); (e) XRD pattern; (f) N₂ adsorption-desorption isotherm; (g) NH₃-TPD spectrum; (h) Py-IR spectrum

明, 催化剂的酸含量在b轴厚度不同的情况下保持相对稳定. 图1(h)中的吡啶吸附红外光谱显示了位于1545和1445 cm^{-1} 附近的特征吸收峰, 分别对应于催化剂的Brønsted和Lewis酸位点上的吡啶吸附^[41,42]. 结果显示, b轴厚度的改变并没有对样品的B酸含量产生明显影响. 这些数据进一步证实了不同b轴厚度的催化剂在酸性性质上仅有微小差异^[43].

2.2 不同b轴厚度ZSM-5纳米片催化聚烯烃芳构化的性能研究

对酸性性质相似但b轴厚度不同的ZSM-5纳米片在聚烯烃低温芳构化反应中的催化性能进行研究. 反应温度固定为400℃, 这是因为当反应温度低于400℃时, 聚烯烃在2 h内的转化率非常低(<20 wt%, 图S2). 图2(a)和(b)显示, 在400℃条件下产物收率和芳烃产率随反应时间的变化曲线, 可以发现随着反应的进行, HDPE的转化率和芳烃收率初始呈现迅速上升态势, 在反应60 min后趋于缓慢增长, 这可能是由于反应物浓度的降低以及形成的焦炭覆盖了反应活性位点. 具体而言, 反应4 h后, b-ZSM-5-30 nm、b-ZSM-5-90 nm、b-

ZSM-5-300 nm催化HDPE芳构化反应的总产物收率分别达95.2 wt%、92.9 wt%、90.3 wt%, 表明塑料均已完全反应, 相对应的芳烃产率分别为35.3 wt%、31.5 wt%、27.5 wt%. 有趣的是, 不同b轴厚度的催化剂的催化活性存在显著差异, 在反应时长为1 h时, b-ZSM-5-30 nm、b-ZSM-5-90 nm、b-ZSM-5-300 nm的芳烃产率依次为26.7 wt%、19.4 wt%、15.6 wt%, 由此表明随着催化剂b轴厚度的减小, 其催化活性显著增强. 已有研究表明, 聚烯烃的芳构化活性通常主要受ZSM-5酸位点的影响, 考虑到不同b轴厚度的ZSM-5纳米片具有非常相似的总酸量和酸强度, 因此其不同的催化性能可能归因于它们不同的外部酸位点浓度和扩散性能^[27,35,44,45]. 在ZSM-5基催化剂的作用下, HDPE经催化裂解后会生成不同碳数下的烷烃、烯烃、芳烃, 其选择性如图2(c)所示. 随着b轴厚度的减小, 芳烃的选择性略有提升, 而烯烃的选择性降低. 由于在整个反应过程中, 不同催化剂的产物选择性变化幅度较小, 因此进一步比较了4 h时产物的产物分布. 如图2(d)所示, b-ZSM-5-30 nm催化剂的C₉₊芳烃产物的选择性相较于其余两种催化剂分别提高了5.5%、7.9%, 这与纳米片催化剂外表面酸性

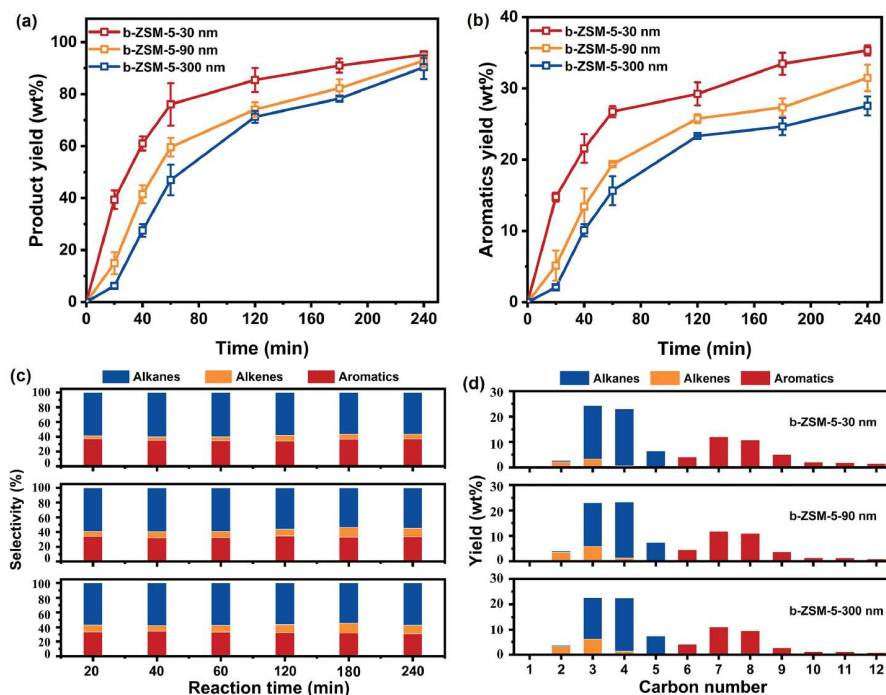


图2 (网络版彩色)不同b轴厚度ZSM-5纳米片催化剂的催化性能. (a) 产物收率; (b) 芳烃产率; (c) 产物选择性; (d) 反应4 h时产品分布对比. 反应条件: 0.2 g催化剂、0.2 g塑料、400℃

Figure 2 (Color online) Catalytic performance of ZSM-5 nanosheet catalysts with different b-axis thicknesses. (a) Product yield; (b) aromatics yield; (c) the selectivity of the product at 4 h (corresponding to the reaction product in Figure d); (d) comparison of product distribution at 4 h. Reaction conditions: 0.2 g catalyst, 0.2 g plastic, 400℃

越强越容易发生烷基化副反应有关^[46].

2.3 聚烯烃转化过程中活性位点的研究

如上所述,不同b轴厚度催化剂的催化活性差异的原因可能与催化剂的外酸位点的浓度和扩散性能的提高有关.因此,我们首先采用2,6-二叔丁基吡啶(2,6-DTBPY)作为探针,利用红外光谱研究了不同厚度的ZSM-5(30、90和300 nm)催化剂的外部酸位点的性质,其中 1615 cm^{-1} 处的谱带归于DTBPYH⁺的振动,其强度可用于定量评估外部酸位点的浓度,这是因为2,6-二叔丁基吡啶的动力学直径大于分子筛的孔径,因此只能与分子筛外表面的酸位点(包括位于孔口的酸位点)接触^[44].由图3(a)和表1所示,随着b轴厚度的减小,在 1615 cm^{-1} 处的谱带强度逐渐增加,表明分子筛外表面的酸位点数量增多.具体而言,外部酸位点的浓度从b-ZSM-5-300 nm的 $55.8\text{ }\mu\text{mol/g}$ 增加至b-ZSM-5-30 nm的

$164.1\text{ }\mu\text{mol/g}$.这表明催化剂外部酸位点越多,越有利于聚烯烃的解聚.

之后,我们将b-ZSM-5-30 nm、b-ZSM-5-90 nm、b-ZSM-5-300 nm在相同产物收率下($\approx 40\%$,未完全转化条件下)与所需时间的比值定义为聚烯烃转化速率,并与外部酸位点浓度进行线性拟合.如图3(b)可知,HDPE的转化速率与ZSM-5纳米片外酸浓度几乎呈线性相关,说明外部酸位点的浓度是影响聚烯烃解聚活性的主要因素.

为了进一步探讨底物扩散对HDPE裂解的具体影响,我们通过调节铝源($\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)的用量,改变催化剂硅铝比来降低催化剂的整体酸浓度,从而调控催化剂的外部酸位点的浓度^[46].由图S3~S6所示,我们成功合成了b轴厚度为90 nm,硅铝比为60的催化剂,其外部酸位点的浓度与b-ZSM-5-300 nm基本保持一致($48.9\text{ }\mu\text{mol/g}$ vs $55.8\text{ }\mu\text{mol/g}$).由图3(c)可以看出,在外

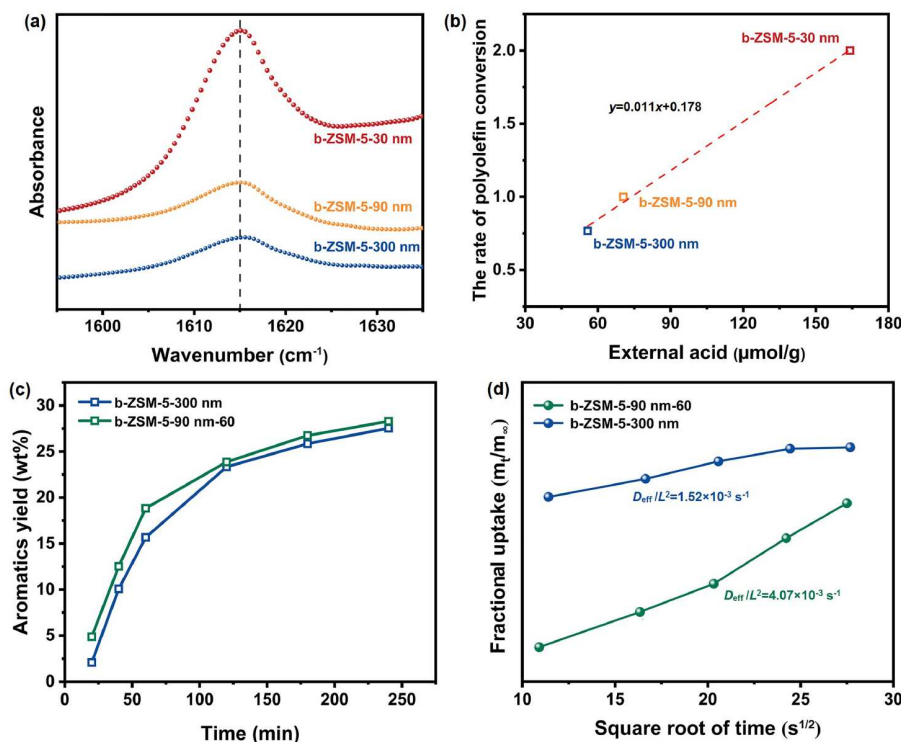


图3 (网络版彩色)不同b轴厚度ZSM-5纳米片催化剂的外部酸位点浓度和扩散性能在聚烯烃芳构化过程中的作用. (a) 不同催化剂吸附2,6-DTBPY前后在 1615 cm^{-1} 处的差红外光谱; (b) 聚乙烯转化速率与催化剂外部酸位点浓度之间的线性拟合; (c) b-ZSM-5-300 nm和b-ZSM-5-90 nm-60催化剂在不同反应时间条件下的芳烃产率对比图; (d) b-ZSM-5-300 nm与b-ZSM-5-90 nm-60在 25°C 下用IGA技术测量的庚烷吸收曲线

Figure 3 (Color online) The role of external acid site concentration and diffusion properties of ZSM-5 nanosheet catalysts with different b-axis thicknesses in the aromatization process of polyolefins. (a) Differential infrared spectra at 1615 cm^{-1} before and after adsorption of 2,6-DTBPY by different catalysts; (b) linear fit between the polyethylene conversion rate and the concentration of acid sites outside the catalyst; (c) comparison of aromatic hydrocarbon yields of b-ZSM-5-300 nm and b-ZSM-5-90 nm-60 catalysts at different reaction times; (d) heptane absorption curves of b-ZSM-5-300 nm versus b-ZSM-5-90 nm-60 measured with IGA technique at 25°C .

部酸浓度几乎相等的条件下, b-ZSM-5-90 nm-60催化剂在1 h内催化HDPE裂解的芳烃产率略高于b-ZSM-5-300 nm催化剂, 这表明反应速率也受底物在催化剂中扩散因素的影响. 我们利用智能重量分析仪(IGA)技术, 通过测定庚烷的吸附曲线研究分子筛催化剂的扩散性能. 采用扩散时间常数(D_{eff}/L^2)对分子筛的扩散能力进行评估, 数值越高表明底物在沸石催化剂上的扩散能力越强. 由图3(d)可知, 在IGA测试的吸附实验中, b-ZSM-5-90 nm-60的 D_{eff}/L^2 明显大于b-ZSM-5-300 nm的 D_{eff}/L^2 (4.07×10^{-3} vs. $1.52 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), 这证实了较薄的纳米片拥有更优异的扩散性能, 而这也证明扩散能力的提高也有利于聚烯烃的解聚活性的增加. 如上所述, ZSM-5片状催化剂的外部酸位点浓度和扩散因素在聚烯烃芳构化反应中发挥协同作用.

2.4 催化剂的再利用和实际应用

如图4(a)和S7所示, 在具有不同b轴厚度的ZSM-5纳米片的循环实验中, 重新填入塑料后, 反应1 h的芳烃产量均未有明显下降, 同时在再生实验中, b-ZSM-5-

30 nm、b-ZSM-5-90 nm、b-ZSM-5-300 nm和b-ZSM-5-90 nm-60催化剂在进行1 h反应后的芳烃平均产率分别为25.1 wt%、20.4 wt%、16.8 wt%和19.2 wt%, 与新鲜催化剂的表现相当, 这表明催化剂具有出色的稳定性以及再利用性. 同时, 上述四种催化剂的结构性能稳定(图S8, S9), 催化剂结构在反应过后未受到破坏.

通过紫外可见光谱(UV-vis, 图4(b))和热重分析实验(TG, 图4(c)), 可以分析使用后b-ZSM-5-30 nm、b-ZSM-5-90 nm、b-ZSM-5-300 nm催化剂时焦炭的种类和含量. 在UV-vis光谱中, 400 nm以下的峰对应于“HCP”物种中的甲基取代芳烃. 400~500 nm左右的峰对应于低分子量的多环芳烃, 而500 nm以上的峰对应于高分子量的多环芳烃^[47-49]. 由图4(b)可知, 在纳米片催化剂中吸收峰大部分存在于300 nm以下, 因此, 使用后催化剂上的焦炭主要是甲基化芳烃的吸附而不是多环芳烃, 这与纳米片催化剂较强的稳定性相一致, 这是因为分子筛催化剂孔道内多环芳烃的积累而导致的催化剂活性位点的覆盖通常被认为是催化剂失活的主要原因. 在TG曲线中, 200 °C以下的失重主要来自吸附

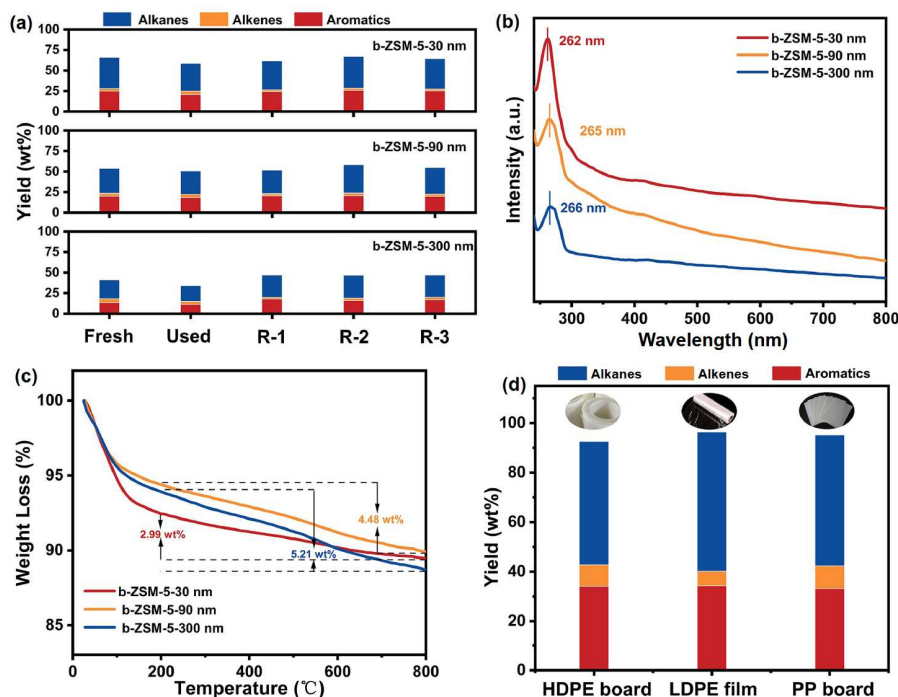


图4 (网络版彩色)不同b轴厚度ZSM-5纳米片催化剂的可重复使用性和实际应用. (a) b-ZSM-5-30 nm、b-ZSM-5-90 nm、b-ZSM-5-300 nm的循环再生实验; (b) 反应4 h时催化剂的UV-vis图; (c) 反应4 h后催化剂的TG图; (d) b-ZSM-5-30 nm催化剂对真实塑料的反应活性图

Figure 4 (Color online) Reusability and practical applications of ZSM-5 nanosheet catalysts with different b-axis thicknesses. (a) Recycling experiments of b-ZSM-5-30 nm, b-ZSM-5-90 nm and b-ZSM-5-300 nm; (b) the UV-vis diagram of the catalyst at 4 h; (c) the TG diagram of the catalyst at 4 h; (d) the activity diagram of b-ZSM-5-30 nm catalyst on real plastics

的水和轻质芳香族化合物,而200℃以上的失重主要来自焦炭的分解,如图4(c)显示,在高于200℃时,三种催化剂的失重率为3.0 wt%、4.5 wt%、5.2 wt%,这表明催化剂的b轴厚度越薄,生成的焦炭量越少.通常情况下,分子筛的酸性越强,副反应发生的可能性越高,从而导致焦炭的生成量增加^[38,50].这一现象与b-ZSM-5-90 nm催化剂与b-ZSM-5-90 nm-60催化剂在反应后所生成的焦炭量的差异相一致,后者的焦生成量减少(4.5 wt% vs. 3.0 wt%)(图S10).然而,在本研究中,我们发现催化剂的b轴长度越短,生成的焦炭量反而减少.这表明,b轴的减小促进了芳香族分子在通道内的扩散,从而降低了芳烃在沸石外表面的累积,进而减少了焦炭的形成,这与之前的文献研究结论一致^[38].

本文采用b-ZSM-5-30 nm催化剂来解聚商业聚烯烃塑料制品,例如HDPE板材、LDPE薄膜和PP板材.实验结果表明(图4(d)),三种商业塑料制品反应后的产物收率分别为92.6 wt%、96.4 wt%、95.2 wt%,其中芳烃产率分别是34.1 wt%、34.2 wt%、33.2 wt%,塑料反应完全.这表明b-ZSM-5-30 nm催化剂对商用聚烯烃塑

料制品均具有良好的反应性能,从而证实了其在解聚实际聚烯烃塑料应用中的广泛适用性.

3 结论

总之,我们合成了一系列不同b轴厚度(30、90、300 nm)的ZSM-5片状催化剂,并研究了b轴厚度对HDPE芳构化的影响.其中最薄的b-ZSM-5-30 nm催化剂即使在反应时间很短时也表现出良好的HDPE裂解性能,远远超过具有相似酸度的b-ZSM-5-90 nm和b-ZSM-5-300 nm催化剂.对其反应活性位点的研究证实,催化剂的b轴厚度越小,所暴露出的外部酸位点浓度便越高.进一步分析显示,聚烯烃的转化速率与外部酸浓度之间存在着近乎线性的正相关关系.进一步调控催化剂的外部酸位点浓度,我们发现即使在外酸位点浓度相似条件下,具有较短b轴的催化剂更有助于反应分子的扩散过程,从而进一步促进聚烯烃的芳构化反应.综上所述,ZSM-5片状催化剂对于高密度聚乙烯的转化受到外部酸位点浓度和扩散因素的协同影响.

参考文献

- 1 Kwon G, Cho D W, Park J, et al. A review of plastic pollution and their treatment technology: a circular economy platform by thermochemical pathway. *Chem Eng J*, 2023, 464: 142771
- 2 Jehanno C, Alty J W, Roosen M, et al. Critical advances and future opportunities in upcycling commodity polymers. *Nature*, 2022, 603: 803–814
- 3 Geyer R, Jambeck J R, Law K L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci Adv*, 2017, 3: e1700782
- 4 Nicholls B T, Fors B P. Closing the loop on thermoset plastic recycling. *Science*, 2024, 384: 156–157
- 5 Jamieson A J, Brooks L S R, Reid W D K, et al. Microplastics and synthetic particles ingested by deep-sea amphipods in six of the deepest marine ecosystems on Earth. *R Soc Open Sci*, 2019, 6: 180667
- 6 Garcia M A, Liu R, Nihart A, et al. Quantitation and identification of microplastics accumulation in human placental specimens using pyrolysis gas chromatography mass spectrometry. *Toxicol Sci*, 2024, 199: 81–88
- 7 MacLeod M, Arp H P H, Tekman M B, et al. The global threat from plastic pollution. *Science*, 2021, 373: 61–65
- 8 Hou Q, Zhen M, Qian H, et al. Upcycling and catalytic degradation of plastic wastes. *Cell Rep Phys Sci*, 2021, 2: 100514
- 9 Jiang J, Shi K, Zhang X N, et al. From plastic waste to wealth using chemical recycling: a review. *J Environ*, 2022, 10: 106867
- 10 Wang Z, Burra K G, Lei T, et al. Co-pyrolysis of waste plastic and solid biomass for synergistic production of biofuels and chemicals—A review. *Prog Energy Combust Sci*, 2021, 84: 100899
- 11 Demetriou A, Crossin E. Life cycle assessment of paper and plastic packaging waste in landfill, incineration, and gasification-pyrolysis. *J Mater Cycle Waste Manag*, 2019, 21: 850–860
- 12 Yang Z, Lü F, Zhang H, et al. Is incineration the terminator of plastics and microplastics? *J Hazard Mater*, 2021, 401: 123429
- 13 Zhang M Q, Wang M, Sun B, et al. Catalytic strategies for upvaluing plastic wastes. *Chem*, 2022, 8: 2912–2923
- 14 Zhang F, Wang F, Wei X, et al. From trash to treasure: chemical recycling and upcycling of commodity plastic waste to fuels, high-valued chemicals and advanced materials. *J Energy Chem*, 2022, 69: 369–388
- 15 Gan L, Dong Z, Xu H, et al. Beyond conventional degradation: catalytic solutions for polyolefin upcycling. *CCS Chem*, 2023, 6: 313–333
- 16 Liu S, Kots P A, Vance B C, et al. Plastic waste to fuels by hydrocracking at mild conditions. *Sci Adv*, 2021, 7: eabf8283
- 17 Tennakoon A, Wu X, Paterson A L, et al. Catalytic upcycling of high-density polyethylene via a processive mechanism. *Nat Catal*, 2020, 3: 893–901

- 18 Zhang F, Zeng M, Yappert R D, et al. Polyethylene upcycling to long-chain alkylaromatics by tandem hydrogenolysis/aromatization. *Science*, 2020, 370: 437–441
- 19 Zhang Q, He J, Wei X, et al. Oxidative upcycling of polyethylene to long chain diacid over Co-MCM-41 catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202407510
- 20 Lu Y, Ma D, Xu Z, et al. A high coking-resistance catalyst for methane aromatization. *Chem Commun*, 2001, 20: 2048–2049
- 21 Ma D, Shu Y, Zhang W, et al. *In situ* ¹H MAS NMR spectroscopic observation of proton species on a Mo-modified HZSM-5 zeolite catalyst for the dehydroaromatization of methane. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 2928–2931
- 22 Berruenco C, Mastral F J, Esperanza E, et al. Production of waxes and tars from the continuous pyrolysis of high density polyethylene. Influence of operation variables. *Energy Fuels*, 2002, 16: 1148–1153
- 23 Mastral F J, Esperanza E, Berruenco C, et al. Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air–nitrogen mixtures. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2003, 70: 1–17
- 24 Cho M H, Jung S H, Kim J S. Pyrolysis of mixed plastic wastes for the recovery of benzene, toluene, and xylene (BTX) aromatics in a fluidized bed and chlorine removal by applying various additives. *Energy Fuels*, 2010, 24: 1389–1395
- 25 Li S, Li Z, Zhang F, et al. Upgrading waste plastics to value-added aromatics. *Chem Catal*, 2024, 4: 100928
- 26 Duan J, Wang H, Li H, et al. Selective conversion of polyethylene wastes to methylated aromatics through cascade catalysis. *EES Catal*, 2023, 1: 529–538
- 27 Zhang Z, Chen H, Li G, et al. Highly selective upgrading of polyethylene into light aromatics via a low-temperature melting-catalysis strategy. *ACS Catal*, 2024, 14: 2552–2561
- 28 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. *ACS Catal*, 2022, 12: 14882–14901
- 29 Coelho A, Costa L, Marques M M, et al. The effect of ZSM-5 zeolite acidity on the catalytic degradation of high-density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis. *Appl Catal A-Gen*, 2011, 413–414: 183–191
- 30 Peral A, Escola J M, Serrano D P, et al. Bidimensional ZSM-5 zeolites probed as catalysts for polyethylene cracking. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 2754–2765
- 31 Wang X, Ma Y, Wu Q, et al. Zeolite nanosheets for catalysis. *Chem Soc Rev*, 2022, 51: 2431–2443
- 32 Yu L, Xu C, Zhou Q, et al. Facile synthesis of hierarchical porous ZSM-5 zeolite with tunable mesostructure and its application in catalytic cracking of LDPE. *J Alloys Compd*, 2023, 965: 171454
- 33 Hwang Y K, Chang J, Park S, et al. Microwave fabrication of MFI zeolite crystals with a fibrous morphology and their applications. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 556–560
- 34 Zhang Q, Mayoral A, Terasaki O, et al. Amino acid-assisted construction of single-crystalline hierarchical nanozeolites via oriented-aggregation and intraparticle ripening. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 3772–3776
- 35 Zhang J, Zhou A, Gawande K, et al. *b*-axis-oriented ZSM-5 nanosheets for efficient alkylation of benzene with methanol: synergy of acid sites and diffusion. *ACS Catal*, 2023, 13: 3794–3805
- 36 Zhang J, Ren L, Zhou A, et al. Tailored synthesis of ZSM-5 nanosheets with controllable *b*-axis thickness and aspect ratio: strategy and growth mechanism. *Chem Mater*, 2022, 34: 3217–3226
- 37 Choi M, Na K, Kim J, et al. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts. *Nature*, 2009, 461: 246–249
- 38 Duan J, Chen W, Wang C, et al. Coking-resistant polyethylene upcycling modulated by zeolite micropore diffusion. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 14269–14277
- 39 Alonso-Doncel M, Peral A, Ochoa-Hernández C, et al. Tracking the evolution of embryonic zeolites into hierarchical ZSM-5. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 13570–13587
- 40 Viswanadham N, Kamble R, Singh M, et al. Catalytic properties of nano-sized ZSM-5 aggregates. *Catal Today*, 2008, 141: 182–186
- 41 Du J, Zeng L, Yan T, et al. Efficient solvent- and hydrogen-free upcycling of high-density polyethylene into separable cyclic hydrocarbons. *Nat Nanotechnol*, 2023, 18: 772–779
- 42 Zhu C, Gamliel D P, Valla J A, et al. Fischer-tropsch synthesis in monolith catalysts coated with hierarchical ZSM-5. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 284: 119719
- 43 Topsøe N. Infrared and temperature-programmed desorption study of the acidic properties of ZSM-5-type zeolites. *J Catal*, 1981, 70: 41–52
- 44 Feng J, Miao D, Ding Y, et al. Direct synthesis of isoparaffin-rich gasoline from syngas. *ACS Energy Lett*, 2022, 7: 1462–1468
- 45 Shang Y, Wang W, Zhai Y, et al. Seed-fused ZSM-5 nanosheet as a superior MTP catalyst: synergy of micro/mesopore and inter/external acidity. *Microporous Mesoporous Mater*, 2019, 276: 173–182
- 46 Gao Y, Zheng B, Wu G, et al. Effect of the Si/Al ratio on the performance of hierarchical ZSM-5 zeolites for methanol aromatization. *RSC Adv*, 2016, 6: 83581–83588

- 47 Zeng S, Zhang W, Li J, et al. Revealing the roles of hydrocarbon pool mechanism in ethanol-to-hydrocarbons reaction. *J Catal*, 2022, 413: 517–526
- 48 Pare C W P, Rzepka P, Hemberger P, et al. Formaldehyde-induced deactivation of ZSM5 catalysts during the methanol-to-hydrocarbons conversion. *ACS Catal*, 2023, 14: 463–474
- 49 Mores D, Stavitski E, Kox M, et al. Space- and time-resolved *in-situ* spectroscopy on the coke formation in molecular sieves: methanol-to-olefin conversion over H-ZSM-5 and H-SAPO-34. *Chem Eur J*, 2008, 14: 11320–11327
- 50 Lian Z, Si C, Jan F, et al. Coke deposition on Pt-based catalysts in propane direct dehydrogenation: kinetics, suppression, and elimination. *ACS Catal*, 2021, 11: 9279–9292

补充材料

- 图S1 液相产物(a)和气相产物(b)的分布示意图
- 图S2 b-ZSM-5-30 nm催化剂的温度实验
- 图S3 b-ZSM-5-90 nm-60催化剂的XRD图
- 图S4 b-ZSM-5-90 nm-60催化剂的N₂吸附-解吸等温线
- 图S5 b-ZSM-5-90 nm-60的TEM图
- 图S6 b-ZSM-5-300 nm和b-ZSM-5-90 nm-60的2,6-DTBPY-IR光谱
- 图S7 b-ZSM-5-90 nm-60催化剂的循环再生实验
- 图S8 b-ZSM-5-30 nm、b-ZSM-5-90 nm、b-ZSM-5-300 nm、b-ZSM-5-90 nm-60反应前后的XRD图
- 图S9 b-ZSM-5-30 nm、b-ZSM-5-90 nm、b-ZSM-5-300 nm、b-ZSM-5-90 nm-60再生前后的XRD图
- 图S10 b-ZSM-5-90 nm-60反应4 h后催化剂的TG图

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “超薄b轴取向的ZSM-5分子筛催化聚烯烃制芳烃”

Catalytic conversion of polyolefins to aromatics by ultra-thin b-axis oriented ZSM-5 zeolite

Yiyi Fan, Wenjun Chen, Yue Liu, Keqing Xu & Fan Zhang*

College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China

* Corresponding author, E-mail: fanzhang@scu.edu.cn

The development of plastics has significantly heightened the demand for these versatile materials across various industries, primarily due to their lightweight composition, durability, and cost-effectiveness. Nonetheless, despite their extensive utilization, only approximately 9% of global plastic waste is successfully recycled. The limited capacity for recycling has resulted in a concerning accumulation of plastic waste in landfills and the environment, leading to serious ecological issues such as soil and water pollution, as well as increased greenhouse gas emissions. As a result, there is an urgent need for effective recycling strategies and technologies to address the escalating global plastic crisis. Chemical recycling technologies offer a promising solution by transforming waste plastics into small molecules that can serve as feedstock for industrial production. Aromatics, which are significant platform molecules and fuel additives, are extensively used in the synthesis of materials, construction, and pharmaceuticals, garnering considerable attention in this area. Currently, the primary method for producing aromatic hydrocarbons is naphtha catalytic reforming, which faces significant supply and demand discrepancies. Therefore, selectively converting waste polyolefin plastics into aromatic hydrocarbons offers a dual advantage: it helps address the supply imbalance of aromatic hydrocarbons while also providing an effective solution to reduce plastic pollution. Zeolite catalysts, known for their unique pore structures, adjustable acidity, and excellent thermal stability, have demonstrated considerable promise in the selective catalytic conversion of polyolefins into high-value products. However, traditional zeolite structures often impose diffusion constraints due to their micropores, which negatively impact catalytic performance. Herein, we synthesized a series of ZSM-5 flaky catalysts with varying b-axis lengths of 30 nm, 90 nm, and 300 nm using seed solution and direct hydrothermal methods. The impact of b-axis thickness on the aromatization of high-density polyethylene (HDPE) was investigated. The b-ZSM-5 catalyst with a b-axis length of 30 nm demonstrated exceptional cracking performance for HDPE, achieving a product yield of approximately 80% at 400°C within one hour. This significantly outperformed the b-ZSM-5-90 nm and b-ZSM-5-300 nm catalysts, which had similar acidity levels. The catalytic efficiency of the ZSM-5 flake catalyst in HDPE conversion was notably affected by the concentration of external acid centers and diffusion factors, as confirmed by 2,6-DTBPY-IR and intelligent gravimetric analyzer (IGA) technologies. A nearly linear correlation was found between polyolefin conversion and external acid concentration, highlighting the importance of external acid sites in enhancing conversion efficiency. Additionally, thermogravimetric (TG) curves and UV-Vis spectra indicated that the used catalysts exhibited relatively low external coke formation, primarily due to the adsorption of methylated aromatics. As the b-axis thickness of the catalysts decreased, the amount of coke generated also reduced. This suggests that a shorter b-axis length improves the diffusion of aromatic molecules within the zeolite channels, minimizing the accumulation of aromatics on the catalyst's external surface and subsequently lowering coke formation. Furthermore, the b-ZSM-5-30 nm catalyst was utilized to depolymerize real polyolefin plastics, including HDPE sheets, low-density polyethylene (LDPE) films, and polypropylene (PP) sheets. The b-ZSM-5-30 nm catalyst exhibited excellent catalytic performance, achieving high product yields (~95 wt%) and aromatic yields (~34 wt%) in the depolymerization of all real polyolefin plastics, confirming its versatility for practical applications. Overall, this study highlights the critical role of b-axis thickness in optimizing catalytic performance for polyolefin conversion and reveals how the synergistic interaction between external acidity and diffusion markedly enhances both reaction activity and catalyst stability. These findings provide essential insights for improving the efficiency of waste plastic recycling.

polyolefin, aromatics, ZSM-5 nanosheet, b-axis thickness

doi: [10.1360/TB-2024-0990](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0990)