

DOI:10.13205/j.hjgc.202401015

吕雯馨, 栾鹏鹏, 周慧, 等. 常见塑料的热解特性及其动力学分析[J]. 环境工程, 2024, 42(1): 110-118.

常见塑料的热解特性及其动力学分析

吕雯馨¹ 栾鹏鹏^{1,2} 周慧^{1,2} 王静兰^{1,2} 何思蓉³ 程占军^{1,2*} 李宁^{1,2} 颜蓓蓓^{1,2} 陈冠益⁴

(1. 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300350; 2. 天津市生物质废物利用重点实验室/天津市有机固废安全处置与能源利用重点实验室/中低温热能高效利用教育部重点实验室, 天津 300072;

3. 江苏大学 能源与动力工程学院, 江苏 镇江 212013; 4. 天津商业大学 机械工程学院, 天津 300134)

摘 要: 研究塑料废弃物的热解特性有助于实现其清洁高效转化利用。借助热重技术总结对比了高密度聚乙烯、低密度聚乙烯和聚丙烯的不同升温速率 (10, 20, 30, 40, 50 °C/min) 热解及不同催化剂 (HZSM-5、H β 和 HUSY) 催化热解的特性及规律。升温速率的增长使反应出现热迟滞现象, 催化剂的加入对样品热解速率提高的效果也不尽相同。为了提供更有力的理论支持, 运用 3 种动力学分析方法 Coats-Redfern (CR)、Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 和分布式活化能法 (DAEM), 对样品在不同条件下的动力学参数进行计算和分析。CR 模型验证了各热解反应符合一级化学反应模型并发现催化剂可以大幅降低反应活化能; FWO 法和 DAEM 得到的表现活化能数值接近。DAEM 模型显示活化能在转化率 α 增长的过程中先上升再逐步下降, 在 $\alpha=40\% \sim 50\%$ 时活化能最高, 且包含动力学补偿效应。

关键词: 塑料; 热解; 催化; 动力学分析

PYROLYSIS CHARACTERISTICS AND KINETIC ANALYSIS OF COMMON PLASTICS

LÜ Wenxin¹, LUAN Pengpeng^{1,2}, ZHOU Hui^{1,2}, WANG Jinglan^{1,2}, HE Sirong³, CHENG Zhanjun^{1,2*},
LI Ning^{1,2}, YAN Beibei^{1,2}, CHEN Guanyi⁴

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2. Tianjin Key Lab of Biomass/Wastes Utilization/Tianjin Engineering Research Center for Organic Wastes Safe Disposal and Energy Utilization/Key Laboratory of Efficient Utilization of Low and Medium Energy of Ministry of Education, Tianjin 300072, China; 3. School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 4. School of Mechanical Engineering, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

Abstract: The study on pyrolysis characteristics of plastic waste is in favor of achieving its clean and efficient conversion and utilization. The catalytic pyrolysis characteristics of high-density polyethylene (HDPE), low-density polyethylene (LDPE), and polypropylene (PP), with three different catalysts of HZSM-5, H β and HUSY, were investigated by the thermogravimetric experiments at different heating rates of 10, 20, 30, 40, 50 °C/min. The increase of heating rate caused thermal hysteresis, and the different types of catalysts had different effects on the improvement of pyrolysis rates of the HDPE, LDPE, and PP. In order to provide theoretical support, three kinetic modeling analysis methods, including Coats-Redfern (CR), Flynn-Wall-Ozawa (FWO), and distributed activation energy model (DAEM), were used to calculate the kinetic parameters of HDPE, LDPE, and PP pyrolysis under different conditions. CR method verified that each pyrolysis reaction was following the first-order reaction model and found that the catalysts could significantly reduce the activation energy of the reaction. The calculated activation energy by two *iso*-conversion rate methods, including the FWO method and DAEM, was similar to each other. The DAEM model, including the kinetic compensation effect, showed that the activation energy increased and then decreased as

收稿日期: 2022-04-26

基金项目: 国家自然科学基金 (52176197, 52100156, 52322005); 中国科学院合肥大科学中心“高端用户培育基金” (2021HSC-UE006)

第一作者: 吕雯馨 (2001-), 女, 本科。463722758@qq.com

* 通信作者: 程占军 (1985-), 男, 教授, 主要研究方向为固废资源化清洁高效利用、燃烧反应动力学等。zjcheng@tju.edu.cn

the conversion rate (α) increases, and reached the highest at $\alpha=40\% \sim 50\%$.

Keywords: plastic; pyrolysis; catalytic; kinetic analysis

0 引言

塑料是一种材质轻便、性质稳定、制造成本较低、容易塑性的基础材料,近几年其市场需求量大幅增长。相关报道显示,2019 年全球塑料消费总量接近 37000 万 t,较前一年增加约 1000 万 t^[1]。中国塑料消费量位居世界第一,占全球的比重达 31%,其中高达 3848.25 万 t 的废弃塑料无法降解,对自然环境造成极大的破坏。

机械处理与化学处置被视为塑料垃圾重新利用的主要方向^[2]。近年来,为了更加彻底地治理白色污染,废塑料催化热解作为一种清洁的化学回收法,将其资源化制备 H₂、生物燃料或生物炭,逐渐成为主要的研究方向。目前,由于石化资源短缺以及难降解塑料对环境破坏的问题日渐严峻,因此塑料热解的对象主要集中于全球市场消费量最高的高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)和聚丙烯(PP)。对于热解体系的常用分析方法为热重,结合宏观动力学分析,以研究原料的热解特性,其中等转化率法和模型拟合法在宏观动力学分析中比较普遍。例如, Saha 等^[3]研究了 PP 在 5 种不同加热速率下的催化分解过程,得到 n-HZSM-5 的存在显著降低了 PP 样品的活化能和最高分解温度等;黄明等^[4]开展了 LDPE 单独催化热解的实验,结果表明分子筛催化剂可以促进烯烃热解反应的进行;李丽霞等^[5]采用 Kissinger 和 Friedman 2 种等转化率法求得 PP 和 PE 在热解中活性变化趋势一致,且后者的初始降解温度更高,性质更为稳定;Khedri 等^[6]对比 4 种等转化率法评价了 HDPE 的热裂解情况,发现与实验数据有一定差异,并提出了一种新的模型方法;Sadd 等^[7]利用 Coats-Redfern 法计算得到 PP 和 PE 在 CO₂ 氛围中热解的活化能小于在 N₂ 中;Alam 等^[8]运用 3 种等转化率法计算 LDPE 及其在 HZSM-5 催化下活化能值,得到的相关系数 R² 均>0.99,说明选取的模型对实验数据具有较好的适用性;郭慧敏等^[9]通过 Coats-Redfern 法证明在催化剂的作用下,PP 的反应活化能明显降低;Zhang 等^[10]采用模型拟合法计算 LDPE 在 HZSM 催化反应中的活化能,再次证明了一阶反应模型的可行性以及催化剂对活化能的降低有重要影响。已有研究对于单组分塑料样品的热解宏观动力学特

性的考察为后续热解产物的分析奠定了一定基础,但目前大多数的研究只采用了单一的动力学模型且仅对催化剂 HZSM-5 的作用进行分析,很少有对不同类型的动力学模型和不同催化剂的作用进行分析比较。由于不同类型的动力学模型采用不同的假设条件,导致计算得到的动力学参数的差异明显。因此为了更好地理解塑料的热解行为,对于不同类型动力学模型的分析比较以及加入不同性质催化剂对其热解特性仍需要进一步分析。

本文利用热重(TG)完成了 3 种常见塑料 HDPE、LDPE、PP 在不同升温速率(10, 20, 30, 40, 50 °C/min)下的催化热解实验。采用 Flynn-Wall-Ozawa(FWO)、分布式活化能法(DAME)和 Coats-Redfern(CR)法计算 3 种原料的动力学参数并进行分析比较。对于塑料热解的深入研究可以为热解工艺的设计及优化提供理论支持,以期为实现资源的综合利用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料

原料 HDPE、LDPE 和 PP 均为 100 目的粉末,购自上海腾淮生物科技有限公司,基本特性如表 1 所示。采用的商用酸性沸石催化剂包括 HZSM-5、H β 和 HUSY,均为粉末,购自天津南开大学催化剂厂,结构特性如表 2 所示。实验前将样品放在 105 °C 的烘烤箱中 6 h,以除去水分。

表 1 原料的基本特性

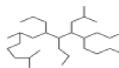
类别	密度/(g/cm ³)	分子结构	纯度/%
HDPE	0.94~0.96	线性结构 	99
LDPE	0.91~0.92	支链结构 	99
PP	0.9	线性结构 	95

表 2 催化剂的基本参数

类别	硅铝比/%	比表面/(g/m ²)	孔径/nm
HZSM-5	25	345	0.52
H β	25	640	0.71
HUSY	5.4	690	1.0

1.2 热解方法

本实验采用差分热重分析仪(Q500, TS, USA)进

行,高纯氩气作为保护气,气流流速设定为 20 mL/min,为了保证无氧环境,提前以 80 mL/min 送入氩气。本实验单组样品量均约为 10 mg,分别以 10, 20, 30, 40, 50 °C/min 5 种加热速率逐渐升温至 800 °C;在催化实验中,按照催化剂:聚烯烃=1:1 进样,每组均约为 10 mg,以 10 °C/min 升温速率逐渐加热至 800 °C。反应容器为氧化铝陶瓷坩埚。

1.3 动力学模型分析方法

对塑料主要成分进行热力学分析,可以得到反应温度和反应时间对塑料热解特性的影响。通过总结归纳从而得到的热解规律,为热解过程机理的掌握和新热解技术的开发奠定了基础^[11]。本文选用模型拟合法(CR法)以及等转化率法(FWO和DAEM法)进行动力学分析,并假设涉及的热解反应均为一级化学反应。

根据已有文献内容,经过整理归纳,反应过程可以用方程式(1)来描述^[12,13]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = K(T)f(\alpha) \quad (1)$$

其中, α 为质量转化率,可以表示为:

$$\alpha = \frac{w_0 - w}{w_0 - w_\infty} \quad (2)$$

式中: t 为时间,s; T 为温度,°C; β 为升温速率,°C/min; w 为 t 时反应物剩余质量,g; w_0 和 w_∞ 分别为热解开始和完成的质量,g; $K(T)$ 为失重程度随着温度变化的方程; $f(\alpha)$ 为微分型的反应机理。

$K(T)$ 可以由 Arrhenius 方程式(3)计算:

$$K(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

式中: E 为活化能,J/mol; A 为指前因子, s^{-1} ; R 为理想气体常数, $R=8.314 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ 。

结合式(1)和(3),反应速率可以写为:

$$\frac{da}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (4)$$

在非等温的实验条件下,式(4)转化为如式(5)的积分型:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{da}{f(\alpha)} = \int_0^T \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} P\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

其中,将积分形式用不同的方法近似,这里用 $P(E/RT)$ 表示,因此式(5)可以转化为对数形式:

$$\lg g(\alpha) = \ln \frac{AE}{R} - \ln \beta + \ln P\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

1.3.1 Coats-Redfern(CR)法

由于过程采用模型拟合且将整个热解过程所需的活化能看作一个常数,CR法使计算过程更为简便。采用 Coats-Redfern 方程^[14],转化为如式(2)形式:

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AE}{\beta R} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

通过已有研究^[15]得知,对于一级单一反应模型,温度高于 763 K 时,所得到的热解反应的活化能均出现负值,无法给予理论解释。因此根据文献[16,17],采用 Coats-Redfern 积分法,取 $g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)^{1-n}$,从而得到式(8)、(9):

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AE}{\beta R} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (n=1) \quad (8)$$

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left[\frac{AE}{\beta R} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (n \neq 1) \quad (9)$$

式中: n 为反应级数,根据前人经验, $2RT/E$ 的值远小于1,也就是 $1-2RT/E$ 的值趋近于1。如前文所述,本文假设 HDPE、LDPE、PP 的热解近似为单一速率反应,当 $n=1$ 时,可以简化为式(10):

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AE}{\beta R} \right) - \frac{E}{RT} \quad (10)$$

在 β 为常数的情况下, $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ 与 $1/T$ 的线性回归接近一条直线,其中,斜率是 $-E/R$,截距是 $\ln(AE/\beta R)$,从而 E 和 A 能够直接由此计算得出。

确定转化模型后,转化率 α 可以由式(11)确定:

$$1 - \alpha = \exp \left[\frac{-ART^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] \quad (11)$$

1.3.2 Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法

该方法主要是假定同一转化率对应的活化能相同,在不考虑反应机制的情况下根据给定的转化度便捷求得活化能^[18],在等转化率反应的模型分析中普遍应用。由 Dolye 近似^[19]得到:

$$P\left(\frac{E}{RT}\right) = 0.00484 \cdot \exp\left(-1.0516 \frac{E}{RT}\right) \quad (12)$$

结合式(6)和(11)可以得出:

$$\lg \beta = \lg \left[\frac{AE}{Rg(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (13)$$

基于 α 为常数, $\lg \beta$ 与 $1/T$ 的线性回归接近一条直线,斜率是 $-0.4567E/RT$, E 可以直接确定^[20]。由前文假定反应是一级化学反应^[4],则 $g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$,可

以利用曲线截距求得指前因子 A 。

1.3.3 分布式活化能法(DAEM)

该方法假定整个热解工艺可以分成多个平行的一阶反应,具有同一指前因子,并且活化能视为连续变化^[21]。根据文献[22],在任一时刻 t 的失重率由式(14)给出:

$$\alpha = 1 - \int_0^{\infty} \exp\left(-A \int_0^t e^{-E/RT} dt\right) f(E) dE \quad (14)$$

其中,活化能分布函数用 $f(E)$ 表示,符合如式(15)的关系:

$$\int_0^{\infty} f(E) dE = 1 \quad (15)$$

在当前的研究中,DAEM 采用一系列的处理方法进行理论深入研究,其中,Miura 积分法被公认更加简单、更加精确^[23],推导得到:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) + 0.6075 - \frac{E}{RT} \quad (16)$$

在 α 为常数的情况下, $\ln(\beta/T^2)$ 与 $1/T$ 的线性回归接近一条直线,斜率是 $-E/R$,截距是 $\ln(AR/E) + 0.6075$,从而 E 和 A 能够直接由此求得。根据数据结果作出 $E-\alpha$ 图,从而观察热解反应活化能的波动情况。

2 结果与讨论

2.1 热解特性分析

热重法被认为是探讨常见塑料热解特征的典型

技术之一。根据实验数据,分别绘制 HDPE、LDPE、PP 在 10,20,30,40,50 °C/min 加热速率下的热重曲线 (TG) 和微商热重分析曲线 (DTG),如图 1 所示。由图 1 的 TG 曲线可知:3 类样品的反应初始和结束温度随着加热速率的上升而逐渐向更高的温度区域平移,并且最大失重速率所处温度 T_g 也随之增大,可以认为出现了热迟滞现象。这是因为 HDPE、LDPE、PP 的热解过程是吸热反应,需要外界提供热量,但向内部传热过程需要一定的时间。随着温度升高速率加快,反应物内外温度梯度增大,内部温度低于外表面,使得内部反应较慢且挥发分不易释放^[24]。在加热速率提升的过程中,样品失重程度逐渐加深。由于 HDPE、LDPE、PP 的初始反应温度和终止反应温度基本在同一范围内,且在该范围内原料失重量近似相等,因此提高加热速率,失重阶段所用时间缩短,从而使质量下降速度加快。并且,最大失重速率对应温度 T_g 和升温速率 β 之间存在一定的线性关系,根据实验数据拟合得到各自的线性回归方程: $T_g = 0.19\beta + 467.68$ (HDPE, $R^2 = 0.9812$), $T_g = 0.16\beta + 474.55$ (LDPE, $R^2 = 0.9454$), $T_g = 0.2\beta + 451.6$ (PP, $R^2 = 0.9231$)。

为了更明晰地对比不同样品之间的热解情况,图 2 绘制了在同一加热速率下的 HDPE、LDPE、PP 的 TG 和 DTG 曲线。HDPE、LDPE、PP 热解的主要阶段分

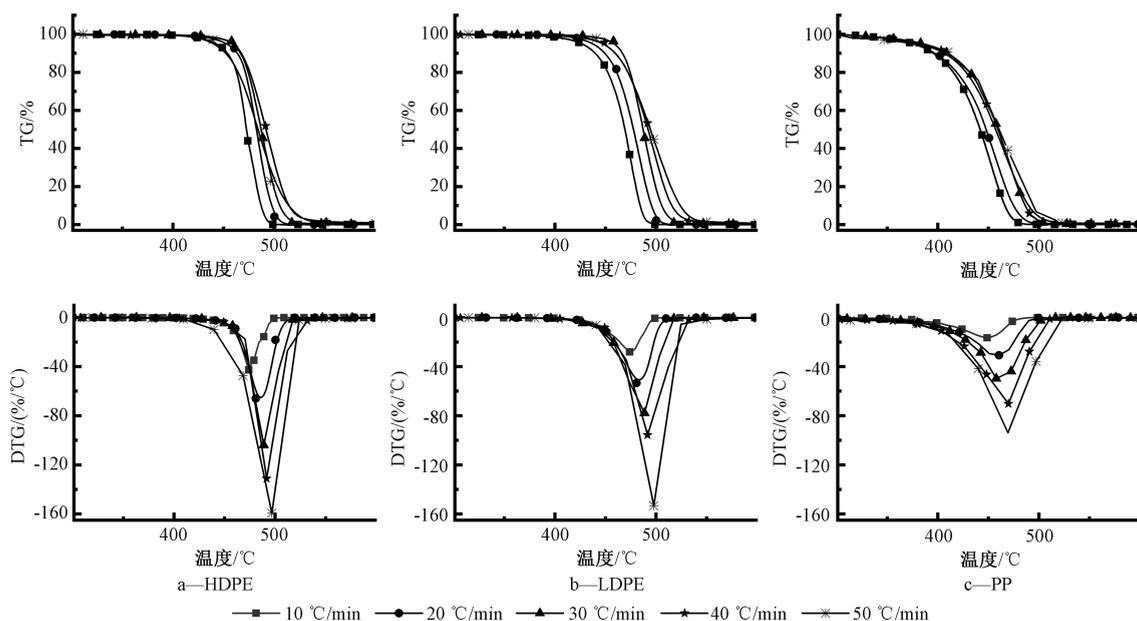


图 1 不同加热速率下的 HDPE、LDPE、PP 的 TG 和 DTG 曲线

Figure 1 The TG and DTG curves for HDPE, LDPE, and PP at different heating rates

别为 400~550 °C、380~520 °C、370~500 °C, 3 种塑料热分解温度区间基本相同, 但原料的热稳定性有所不同, 顺序为 HDPE>LDPE>PP, 这种现象与聚合物自身的结构特点有关。PP 主链上交替排列甲基

侧链在热解的过程中容易形成叔碳正离子^[25], 并且 C—C 键的解离能小于聚乙烯, 导致 PP 最容易分解; 其中, LDPE 的侧链数量比 HDPE 多, 更容易分解。

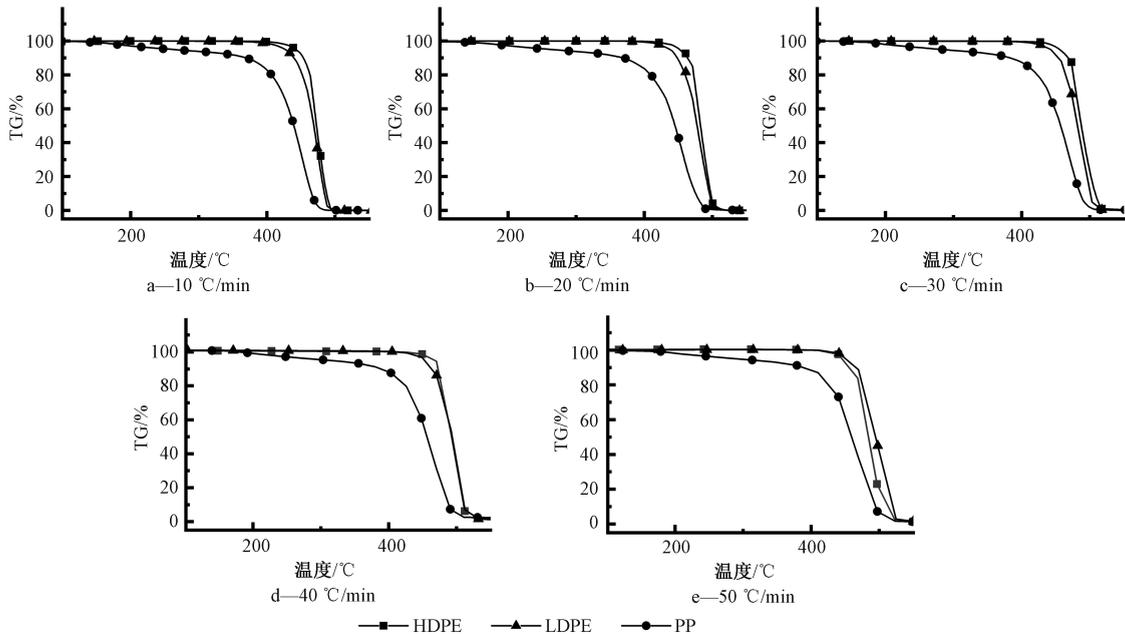


图2 在同一加热速率下的 HDPE、LDPE、PP 的 TG 曲线

Figure 2 The TG curves of HDPE, LDPE, and PP at the same heating rate

2.2 催化热解特性分析

固定升温速率为 10 °C/min, 每种样品分别与 3 种不同的催化剂 HZSM-5、H β 、HUSY 混合后热解, 得到其 TG 和 DTG 曲线, 见图 3。通过增加催化剂单独热解作为对照组, 排除了催化剂自身分解对反应的影响。结果表明, 催化剂的添加提高了分解反

应速率, 同时使反应的进程从更低的温度开始。由于这 3 种均为酸性催化剂, 因此可以加速其中碳正离子反应的进程。不同催化剂对 HDPE 的作用类似, 对 LDPE 稍有影响, 对 PP 的影响较大。许多研究表明^[26], 这与催化剂的孔径、孔结构、酸度、比表面积等有关。

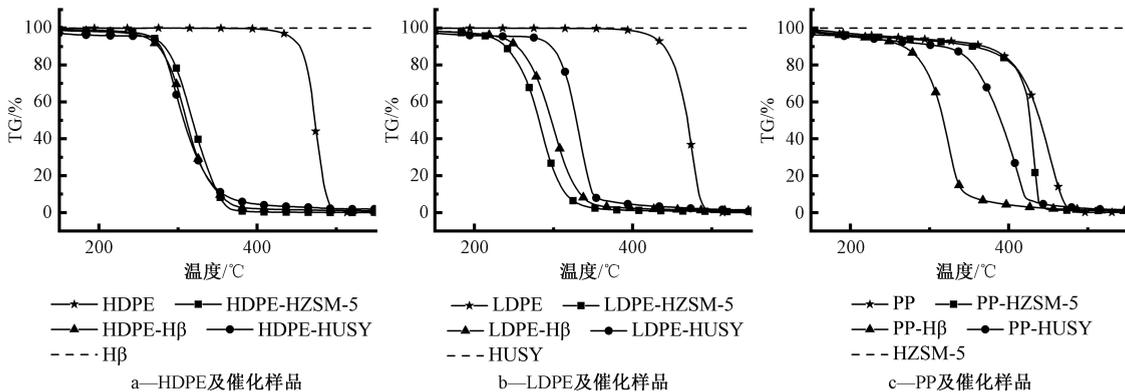


图3 HDPE、LDPE、PP 在 10 °C/min 下的不同催化热重曲线

Figure 3 Different catalytic thermal weight curves of HDPE, LDPE, and PP at 10 °C/min

3 种催化剂对 HDPE 的催化强度类似, 这是因为 HDPE 结构规整, 对孔径等的要求不高^[27]。LDPE 的树状骨架结构使其对催化剂的参数要求高于

HDPE^[17], 催化程度顺序为 HZSM-5>H β >HUSY, 可以观察到硅铝比越大, 催化效果越好。而对 PP 的催化程度顺序为 H β >HUSY>HZSM-5。根据 Kim 等^[28] 的

研究可知:热解的起点是在催化剂的外表面或孔隙边缘,产生的碎片分子再扩散进入沸石孔中进一步催化裂化。PP 其空间位阻较大,不易扩散进入沸石孔内,较多的裂解发生在沸石外表面的酸性位点上^[29],对微孔的利用较低,并且为了达到高催化的效果对催化剂的参数要求更高^[17],导致所选催化剂对其催化效果明显低于另 2 种塑料。从曲线的分离情况可以猜测,本实验所选 H β 的参数更贴近 PP 催化所需理想要求。

2.3 热解动力学模型

2.3.1 CR 模型

利用 CR 模型,处理单组分样品和混合样品在 10 °C/min 的加热速率下分解的实验数据,通过计算得到相应的理论参数 E 和 A ,如表 3 所示。结果发现,各个热解反应与假设的一级化学反应吻合程度较高, R^2 平均值达到 0.97。通过各组数据之间的对比发现,催化剂可以大幅降低反应的活化能,使得化学反应速率大幅增加,对 HDPE 的影响最明显,LDPE 其次,PP 再次。结构越规则的反应物,对催化剂的结构特征要求越低,从而催化程度越高^[27]。除此之外,该模型显示 3 种催化剂对同一原料的催化效果相近。

当然,也有研究表明,热解反应是一个复杂的过程,目前还不能通过单一的动力学模型来准确分析,也不能完全按照一级反应来进行分析。CR 模型由于其存在一定的局限性,将整个过程的活化能看作不变量,无法看到整个反应进程中活化能的连续分布,所得结论与真实反应情况可能有所偏差。

2.3.2 FWO 模型

利用 HDPE、LDPE、PP 在 5 个升温速率下实验

表 4 采用 FWO 模型计算得到的 HDPE、LDPE、PP 在热解过程中的动力学参数

Table 4 Calculated kinetic parameters of HDPE, LDPE and PP by the FWO method in the pyrolysis

α	HDPE			LDPE			PP		
	$E/(kJ/mol)$	A/min^{-1}	R^2	$E/(kJ/mol)$	A/min^{-1}	R^2	$E/(kJ/mol)$	A/min^{-1}	R^2
0.1	257.63	8.78×10^{20}	0.9988	261.69	8.68×10^{20}	0.9976	176.78	2.67×10^{16}	0.9978
0.2	278.01	7.66×10^{21}	0.9747	263.80	2.56×10^{20}	0.9999	188.22	3.57×10^{16}	0.9831
0.3	284.76	4.65×10^{22}	0.9482	271.22	9.62×10^{21}	0.9998	194.36	1.01×10^{17}	0.9987
0.4	292.71	1.23×10^{23}	0.982	294.06	3.41×10^{23}	0.9994	201.47	3.48×10^{17}	0.9999
0.5	280.42	2.41×10^{22}	0.9967	278.04	1.48×10^{22}	0.999	210.89	1.67×10^{18}	0.9986
0.6	278.23	1.36×10^{22}	0.9999	267.13	3.11×10^{21}	0.9986	204.57	5.55×10^{17}	0.9988
0.7	265.86	2.51×10^{21}	0.9886	265.42	2.27×10^{21}	0.9976	198.66	1.27×10^{17}	0.9769
0.8	261.30	1.74×10^{21}	0.9968	246.83	1.67×10^{25}	0.9969	193.38	5.58×10^{16}	0.9892
0.9	259.78	1.09×10^{21}	0.9999	240.86	2.07×10^{26}	0.9989	190.58	3.07×10^{16}	0.9952
平均	273.18	—	—	265.45	—	—	195.43	—	—

2.3.3 DAEM 模型

利用 HDPE、LDPE、PP 在 3 个升温速率下实验数据,根据 DAEM 模型计算反应动力学参数,见表 5。

表 3 采用 CR 法计算得到热解过程中的动力学参数

Table 3 Calculated kinetic parameters by the CR method in the pyrolysis

项目	$E/(kJ/mol)$	A/min^{-1}	R^2
HDPE	365.98	1.42×10^{26}	0.9813
LDPE	248.63	7.29×10^{17}	0.9938
PP	159.34	4.44×10^{11}	0.9753
HDPE+HZSM-5	121.11	1.65×10^9	0.9889
HDPE+H β	112.43	3.21×10^9	0.9933
HDPE+HUSY	122.77	3.21×10^{10}	0.9923
LDPE+HZSM-5	90.57	1.38×10^8	0.9965
LDPE+H β	93.79	1.77×10^8	0.9899
LDPE+HUSY	80.66	3.97×10^6	0.9377
PP+HZSM-5	110.38	1.21×10^9	0.8654
PP+H β	107.51	8.78×10^5	0.9869
PP+HUSY	100.18	1.37×10^9	0.9886

数据,根据 FWO 模型计算反应动力学参数,见表 4。可以看出:在同一加热速率下,PP 的热裂解活性相对于 HDPE 和 LDPE 明显降低,因为 PP 分子中较长的碳链结构可显著降低其热解过程中的稳定性^[30,31]。这也可以验证前文 TG 曲线中 PP 热解的初始温度低于 HDPE 和 LDPE 的实验数据的可靠性。Aboukaskas 等^[32]利用 FWO 方法求得的 HDPE、PP 的活化能平均值分别为 243, 183 kJ/mol; Zhong 等^[33]求得的 HDPE 活化能平均值为 264.8 kJ/mol; 尹凤福等^[34]利用 KAS、FWO 和 Starink 法得到 PP 的活化能在 221.0~229.1 kJ/mol 变化。前人研究结果表明,在运用等转化率法分析中得到的结果不尽相同,但结果稳定在一定范围内。本工作计算得到的 HDPE、LDPE、PP 的平均活化能分别为 273.18, 265.45, 195.43 kJ/mol。

从已有研究情况可知: Xu 等^[35]采用 DAEM 法求得的 HDPE 的活化能平均值为 146.32 kJ/mol; Navarro 等^[36]利用 DAEM 法得到的 PP 和 HDPE 的平均活化

表5 采用 DAEM 模型计算得到的 HDPE、LDPE、PP 在热解反应中的动力学参数

Table 5 Calculated kinetic parameters of HDPE, LDPE and PP by the DAEM method in the pyrolysis

α	HDPE			LDPE			PP		
	$E/(kJ/mol)$	A/min^{-1}	R^2	$E/(kJ/mol)$	A/min^{-1}	R^2	$E/(kJ/mol)$	A/min^{-1}	R^2
0.1	266.85	4.78×10^{19}	0.9995	262.43	4.78×10^{19}	0.9962	177.32	8.76×10^{14}	0.9958
0.2	274.98	2.21×10^{20}	0.972	267.38	5.67×10^{19}	0.999	188.81	7.55×10^{14}	0.988
0.3	289.63	9.54×10^{20}	0.949	275.77	1.25×10^{20}	0.9999	194.73	2.35×10^{15}	0.9987
0.4	295.22	1.78×10^{21}	0.9827	298.07	4.78×10^{21}	0.9991	200.07	2.37×10^{15}	0.9983
0.5	282.26	7.64×10^{20}	0.9995	278.63	1.43×10^{20}	0.9986	210.32	6.42×10^{15}	0.9956
0.6	277.95	9.28×10^{19}	0.9999	267.48	1.88×10^{19}	0.9892	205.19	2.05×10^{15}	0.9983
0.7	265.93	1.21×10^{19}	0.9868	264.87	1.22×10^{19}	0.9867	193.88	3.68×10^{14}	0.9686
0.8	263.17	2.76×10^{18}	0.9965	263.33	3.65×10^{18}	0.9999	182.78	2.50×10^{13}	0.9999
0.9	261.44	2.33×10^{18}	0.9999	246.76	1.61×10^{18}	0.9978	167.69	1.05×10^{12}	0.9994
平均	275.27	—	—	269.41	—	—	191.19	—	—

能分别为 279.4, 361.1 kJ/mol。由于不同研究人员选择的固体热分解反应机理不同,造成分析结果差异比较明显。

根据计算结果,将活化能在不同转化率下的值连接一条曲线,从而得到活化能在反应过程中的变化情况,如图4所示。可知:HDPE、LDPE、PP的活化能大体上都随着转化率的增加,先增大再减小,在转化率为40%~50%处出现峰值。这是因为热解反应的机理是聚合物通过吸收热量从而使化学键发生断裂。反应刚开始支链结构断裂,所需活化能较小;随着反应的进行,基团原子运动不断加剧,主链开始断裂,外界需要提供更多的能量^[8,37]。

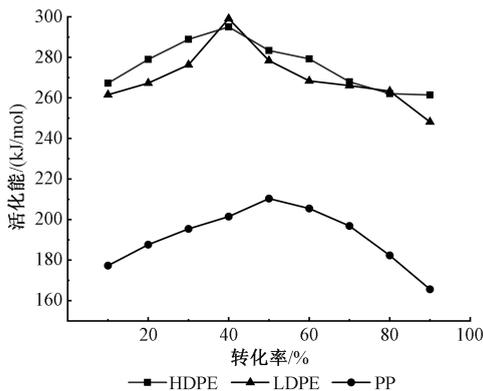


图4 HDPE、LDPE、PP的活化能分布曲线

Figure 4 Activation energy distribution curves of HDPE, LDPE and PP

在整个分解过程中,由于反应机理复杂,活化能 E 随着反应的进行不断波动,指前因子 A 的值也随之在几个数量级之间变化。根据 FWO 模型计算得到的活化能 E 和指前因子 A 数值,得到 $E-\ln A$ 图趋近一条斜线: $\ln A = 0.1587E + 7.0365$ (HDPE), $\ln A = 0.1574E + 4.4382$ (LDPE), $\ln A = 0.1655E + 3.4957$ (PP)。利用 DAEM 模型计算结果拟合,得到的趋势

同样近似一条斜线: $\ln A = 0.1988E - 9.0271$ (HDPE), $\ln A = 0.1562E + 3.0352$ (LDPE), $\ln A = 0.1586E + 3.2902$ (PP)。而在 CR 模型的结果中可以看到:催化剂的加入,不仅使活化能降低,指前因子也降低了多个数量级;同时,3种塑料热解中 PP 的活化能很小,但指前因子也很小。前人研究表明,反应速率受到活化能与指前因子的影响,产生的趋势截然相反^[38]。在本实验中, E 与 A 之间存在着线性正相关,这证实了动力学补偿效应的存在;即使 PP 的活化能比 HDPE 和 LDPE 小很多,在热解实验结果得到的初始分解温度相差却较少。

从数据结果看到,FWO 法和 DAEM 法中的活化能 E 比较接近,其中 FWO 法是由温度积分近似得到的,结论的准确性会由此受到一定的影响。但从整体上看,由于等转化率法可以考虑不同升温速率下的情况,得到的结果会相对更符合实际情况。不可否认,一些其他外界因素也是导致不同动力分析结果差异的可能原因,例如环境条件、生产工艺等诸多因素的影响,以及每种模型对同一样品的分析的适合程度不同^[39,40]。

3 结论

本文通过比较不同样品的 TG 和 DTG 曲线,研究了 HDPE、LDPE、PP 的热解及其在不同催化剂 (HZSM-5, H β , HUSY) 下的催化热解特性,并运用等转化率法和模型拟合法对上述反应作了宏观动力学分析,结果发现:

1) 随着升温速率的升高,由于传热过程具有一定的迟滞性,HDPE、LDPE、PP 的反应初始温度和终止温度均向高温方向偏移,同时最大失重率也依次增大。其中,最大失重速率所处温度 T_g 与加热速率 β 变化呈正相关。

2)酸性催化剂的添加可以加快反应速率,同时使得反应可以从更低的温度开始进行。由于催化剂和聚合物一些本身的结构特点,HDPE 的结构规整度高于 LDPE 且 PP 的空间位阻较大,使得不同催化剂对 HDPE 热解的影响类似,对 LDPE 稍有影响,对 PP 的影响较大。

3)利用 FWO、DAEM 和 CR 法求解时发现,因为 PP 较差的热稳定性,导致其反应活化能普遍低于 HDPE 和 LDPE。其中,应用等转化率(FWO 和 DAEM 法)分析方式求得的活化能值较为接近,而采用 CR 法结果差距相对较大。

4)在 DAEM 模型中,活化能在热解的整个过程中先上升再逐步下降,在 $\alpha = 40\% \sim 50\%$ 时活化能达到最高,且证实了存在动力学补偿效应。通过 CR 模型的验证,得到各热解反应与一级化学反应模型比较吻合。

通过对以碳氢为主的塑料热解宏观动力学分析,可以看到等转化率法更贴合实际,更有利于对工业化塑料热解提供基础支撑。在未来的研究中,应该更倾向于如何解决现有方法存在的不足,运用更合理的模型方法和合适的热转化技术,以高效改善塑料堆积引发的“白色污染”。

参考文献

- [1] MA Z, JIANG W, YANG S, et al. China plastics processing industry(2019)[J]. *China Plastics*, 2020, 34(5): 102-106.
- [2] 顾菁,程磊磊,王亚琢,等. 聚乙烯高压热解及其反应机理研究[J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(3): 395-406.
- [3] SAHA B, REDDY P K, CHOWLU A C K, et al. Model-free kinetics analysis of nanocrystalline HZSM-5 catalyzed pyrolysis of polypropylene (PP)[J]. *Thermochimica Acta*, 2008, 468: 94-100.
- [4] 黄明,朱亮,丁紫霞,等. 生物质三组分与低密度聚乙烯共催化热解制取轻质芳烃的协同作用机理[J]. *化工学报*, 2022, 73(2): 699-711,475.
- [5] 李丽霞,任金忠,孙瑞祥,等. 废弃 PP、PE、PS 和 PVC 塑料制品的热降解动力学研究[J]. *山东化工*, 2022, 51(4): 28-30, 33.
- [6] KHEDRI S, ELYASI S, Kinetic analysis for thermal cracking of HDPE: a new isoconversional approach[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 129: 306-318.
- [7] SAAD J M, WILLIAMS P T, ZHANG Y, et al. Comparison of waste plastics pyrolysis under nitrogen and carbon dioxide atmospheres: a thermogravimetric and kinetic study[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 156: 105-135.
- [8] ALAM M, BHAVANAM A, JANA A, et al. Co-pyrolysis of bamboo sawdust and plastic: synergistic effects and kinetics[J]. *Renewable Energy*, 2020, 149: 1133-1145.
- [9] 郭慧敏,李翔宇,王海彦,等. 纤维素和聚丙烯共催化热解热重分析及动力学研究[J]. *太阳能学报*, 2017, 38: 2705-2711.
- [10] ZHANG X, LEI H, ZHU L, ZHU X, et al. Thermal behavior and kinetic study for catalytic co-pyrolysis of biomass with plastics[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 220: 233-238.
- [11] 刘雪梅,蒋剑春,孙康,等. 椰壳热解动力学分析[J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(27): 13540-13542.
- [12] SARBISHEI S, TAFAGHODI KHAJAVI L. Kinetic analysis on nickel laterite ore calcination using model-free and model-fitting methods[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 136: 129-139.
- [13] 朱琦. 典型塑料的催化热解动力学研究及积碳特性分析[D]. 天津:河北工业大学: 2020.
- [14] MIAN I, LI X, JIAN Y, et al. Kinetic study of biomass pellet pyrolysis by using distributed activation energy model and Coats Redfern methods and their comparison [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 294: 122099.
- [15] 杨景标,张彦文,蔡宁生. 煤热解动力学的单一反应模型和分布活化能模型比较[J]. *热能动力工程*, 2010, 25: 301-305,358.
- [16] RAZA M, ABU-JDAYIL B, AL-MARZOUQI A H, et al. Kinetic and thermodynamic analyses of date palm surface fibers pyrolysis using Coats-Redfern method[J]. *Renewable Energy*, 2022, 183: 67-77.
- [17] 孙云娟,蒋剑春,赵淑蕻,等. 稻壳与褐煤共热解动力学研究[J]. *太阳能学报*, 2016, 37(11): 2747-2753.
- [18] DAS P, TIWARI P, Valorization of packaging plastic waste by slow pyrolysis[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2018, 128: 69-77.
- [19] WU L, JIANG X, LV G, et al. Interactive effect of the sorted components of solid recovered fuel manufactured from municipal solid waste by thermogravimetric and kinetic analysis[J]. *Waste Management*, 2020, 102: 270-280.
- [20] CONESA J A, MARCILLA A, CABALLERO J A, et al. Comments on the validity and utility of the different methods for kinetic analysis of thermogravimetric data[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, 58-59: 617-633.
- [21] LI L, WANG G, WANG S, QIN S. Thermogravimetric and kinetic analysis of energy crop Jerusalem artichoke using the distributed activation energy model [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2013, 114: 1183-1189.
- [22] ZHAO J, HUANG X, XU T. Combustion mechanism of asphalt binder with TG-MS technique based on components separation[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 80: 125-131.
- [23] 李成俊,姜皓,赵炬明. 锡林浩特褐煤热解特性热重分析与

- DAEM 模型分析[J]. 节能技术, 2015, 33(1): 69-71.
- [24] CARLOS H, BENEDETTA C, STEFANO S, et al. Comparison of global models of sub-bituminous coal devolatilization by means of thermogravimetric analysis [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2014, 117: 507-516.
- [25] BALLICE L, REIMERT R. Classification of volatile products from the temperature-programmed pyrolysis of polypropylene (PP), atactic-polypropylene (APP) and thermogravimetrically derived kinetics of pyrolysis [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2002, 41: 289-296.
- [26] ELORDI G, OLAZAR M, LOPEZ G, et al. Catalytic pyrolysis of HDPE in continuous mode over zeolite catalysts in a conical spouted bed reactor [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 85: 345-351.
- [27] 孙艺蕾, 马跃, 李术元, 等. 聚烯烃塑料的热解和催化热解研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(5): 2784-2801.
- [28] KIM J R, KIM Y A, YOON J H, et al. Catalytic degradation of polypropylene: effect of dealumination of clinoptilolite catalyst [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 75: 287-294.
- [29] MARCILLA A, GÓMEZ-SIURANA A, VALDÉS F. Catalytic pyrolysis of LDPE over H-beta and HZSM-5 zeolites in dynamic conditions: study of the evolution of the process [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 79: 433-442.
- [30] 闫国荀. 聚烯烃热裂解及裂解产物作低碳烯烃生产原料的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2015.
- [31] XU F, WANG B, YANG D, et al. Thermal degradation of typical plastics under high heating rate conditions by TG-FTIR: pyrolysis behaviors and kinetic analysis [J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 171: 1106-1115.
- [32] ABOULKAS A, EL HARFI K, EL BOUADILI A. Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: pyrolysis kinetics and mechanisms [J]. *Energy Conversion and Management*, 2010, 51: 1363-1369.
- [33] ZHONG S, ZHANG B, LIU C, et al. Mechanism of synergistic effects and kinetics analysis in catalytic co-pyrolysis of water hyacinth and HDPE [J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 228: 113717.
- [34] 尹凤福, 庄虔晓, 常天浩等. 外卖塑料包装热解动力学研究: 基于无模型和模型拟合法[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(4): 1756-1764.
- [35] XU S, CAO B, UZOEJINWA B B, et al. Synergistic effects of catalytic co-pyrolysis of macroalgae with waste plastics [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 137: 34-48.
- [36] NAVARRO M V, LÓPEZ J M, VESES A, et al. Kinetic study for the co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and plastics using the distributed activation energy model [J]. *Energy*, 2018: 731-742.
- [37] 黄金保, 伍丹, 童红等. 聚乙烯热裂解行为的分子动力学模拟 [J]. *材料导报*, 2013, 27(S1): 130-132.
- [38] 邹文樵. 化学动力学中的补偿效应 [J]. *大学化学*, 1997, (2): 48-50.
- [39] WANG W, LUO G, ZHAO Y, et al. Kinetic and thermodynamic analyses of co-pyrolysis of pine wood and polyethylene plastic based on Fraser-Suzuki deconvolution procedure [J]. *Fuel*, 2022, 322: 124200.
- [40] 李宇宇. 落叶松热解动力学分析误差研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2012.