科学通报 2025 年 第 70 卷 第 18 期: 2904 ~ 2913
废弃塑料转化利用专题 论 文
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

NiMo双金属催化热解废旧聚对苯二甲酸乙二醇酯

刘俊泓[1,2], 李益[1*], 宋坤桐[3], 侯文霞[1], 郑煦[1]

1. 中国科学院过程工程研究所, 多相复杂系统国家重点实验室, 离子液体清洁过程北京市重点实验室, 中国科学院绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190
2. 东南大学能源与环境学院, 南京 210096
3. 中国石化石油化工科学研究院有限公司, 北京 100083
* 联系人, E-mail: liyi@ipe.ac.cn

2024-08-30 收稿, 2024-10-23 修回, 2024-12-02 接受, 2025-01-08 网络版发表
国家自然科学基金(22478404)资助

摘要 以NiMo双金属为催化剂, 在H_2气氛下, 通过催化热解成功实现了废旧聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)高值转化, 生产富含对苯二甲酸(TPA)的芳香化合物. 在本研究中, 重点研究了不同结构催化剂及NiMo催化剂中Ni的存在形式对于催化热解反应的影响. 当热解温度为450℃、催化剂为5NiMo/Al_2O_3时, 芳香族化合物收率最高, 达到了62.6wt%, 其中TPA含量为65.1%. 经实验及表征结果分析, Ni对催化反应的促进作用不仅因为其优异的加氢性能, 还在于Ni促进了MoO_2在载体上的分散, 从而提高了催化活性. 同时, Ni还降低催化剂活化温度、增加催化剂热稳定性, 其丰富的催化剂酸性位点进一步地促进PET的解聚加氢. 此外, 利用原位气相色谱技术考察了NiMo催化剂在H_2气氛下催化PET催化热解的机理. 研究表明PET转化为TPA的主要途径是H_β的转移和烷氧基的断裂生成羧酸和乙烯基酯, 乙烯基酯进一步加氢形成为羧基和烯烃. 此项研究有望促进废旧PET在热解路径的高效定向转化.

关键词 废旧PET, 催化, NiMo催化剂, 热解

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是世界上产量最多的聚酯塑料, 由于其优异的热稳定性和良好的机械性能而被广泛应用[1]. 目前, 全球PET表观消费量每年超过7000万吨[2], 其中, 约95%的PET在一年内被废弃[3,4]. 废弃的PET如果不能得到有效的处理和回收利用, 势必造成资源的巨大浪费以及生态环境污染[5]. 针对废弃PET的回收, 已经有多种处理策略, 例如机械回收[6], 醇解[7]以及生物降解[8]. 但将废弃PET绿色高效转化为高附加值的化学品仍面临巨大挑战. 近年来, 废旧PET的热解技术因其能直接、高效、清洁地获得高价值化工产品或能源, 受到了广泛关注[9,10]. 在PET的热解过程中, 其热解产物成分主要由对苯二甲酸、苯甲酸、对苯二甲酸单乙二醇酯等数十种芳香族化合物组成, 单一产物收率及选择性较低且均不足10%[11,12]. 此外, 热解过程伴随着大量气相产物(CO_2) 和焦炭的产生, 这不可避免地降低了芳香族产物的产率. 这些缺点使得热解技术难以在废旧PET回收领域大规模应用. 与传统的PET热解相比, 催化热解可以降低热解所需的温度, 缩短反应时间, 最重要的是提高特定产品的选择性[13]. 因此, 热解过程中催化剂的使用是至关重要的.

Diaz-Silvarrey等人[14]采用强酸性催化剂硫酸化氧化锆对PET进行催化热解, 产物中的苯甲酸回收率提高了16%. Yoshioka等人[15]采用两级微反应器对PET进行催化热解, 该研究小组利用CaO或MgO等碱催化剂对初级热解产物进行脱氧, 将其转化为富含苯的油. 显而易见, 这些研究倾向于使用强酸或强碱催化剂来获得更多的芳烃. 但是这不可避免地造成PET侧链物质的损失、过量的CO_2并伴随着大量焦炭的生成. 在我们前

引用格式: 刘俊泓, 李益, 宋坤桐, 等. NiMo双金属催化热解废旧聚对苯二甲酸乙二醇酯. 科学通报, 2025, 70: 2904–2913
Liu J, Li Y, Song K, et al. Investigation on the pyrolysis of waste poly(ethylene terephthalate) over NiMo bimetallic catalysts (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 2904–2913, doi: 10.1360/TB-2024-0921

© 2025《中国科学》杂志社

期的工作中，通过Mo氧化物在氢气中对PET进行催化热解，生成富含对苯二甲酸(TPA)的芳香族化合物，并有效地抑制了焦炭的形成[16]. 然而，Mo氧化物催化热解PET获得的芳香族化合物产率(约50wt%)与其理论产率相差较远. 除此之外，催化剂制备方法也应遵循简便和成本低廉的原则，这样更有利于PET热解的工业化. 因此，设计一种既能促进PET解聚、具有优异的加氢能力、又易于制备以获得更多的芳香族化合物和TPA的催化剂是一个新的挑战.

近年来，双金属催化剂因其可调控的物理化学性质在能源和化学品制备领域受到广泛关注[17]. Min 等人[18]发现 MoO_x物种界面处的Ni位点更容易使H_2解离，从而促使氢化物的生成. Kubicka和Kaluza[19]讨论了三种不同催化剂(Ni、Mo、NiMo) 在固定床中对菜籽油加氢脱氧的催化性能. 结果表明，催化剂加氢活性顺序为$NiMo/Al_2O_3$>Mo/Al_2O_3>Ni/Al_2O_3. 此外，NiMo催化剂在油品加氢裂化、加氢脱硫等方面也有广泛应用[20~22]. 从这些研究来看，使用NiMo双金属催化剂进行PET催化热解，强化热解过程和加氢反应，以获得更多富含TPA的芳香族产物，似乎是一个可行的解决方案.

在此，本研究提供一种利用NiMo双金属催化剂通过PET热解生产TPA的新思路. 基于上述考虑，采用浸渍法制备了NiMo双金属催化剂，用于在H_2中PET的热解. 系统地分析了催化剂的微观形貌、晶体结构、活性位点、热稳定性、金属物质间的相互作用、还原性和酸性位点. 此外，还研究了不同NiMo催化剂在热解反应中的构效关系. 随后，探讨了不同负载催化剂、反应温度、Ni的存在以及催化剂用量对热解反应的影响. 最后结合表征结果和实验现象阐述了NiMo双金属催化剂在PET转化为TPA过程中高活性高选择性的原因及作用机理，并通过原位气相色谱进行了验证.

1 实验

1.1 催化剂制备与表征

采用浸渍法制备NiMo催化剂，分别以Al_2O_3和ZSM-5为催化剂载体. 催化剂的制备步骤为浸渍、干燥、焙烧以及活化. 具体的催化剂制备过程详见附录. 最终，载体上Mo负载量固定为25wt%，载体上Ni负载量为1wt%~10wt%. 根据Ni的含量和载体对催化剂进行命名，如载体为Al_2O_3，Ni负载量为5wt%时，记为$5NiMo/Al_2O_3$，未经H_2活化的催化剂记为$N\text{-}5NiMo/Al_2O_3$.

催化剂的表征主要包括扫描电子显微镜(SEM, 7800(Prime))、X射线衍射(XRD, Smartlab(9))、H_2程序升温还原(H_2-TPR, Micromeritics, Auto Chem II 2920)、NH_3程序升温脱附(NH_3-TPD, Micromeritics, Auto Chem II 2920) 和热重分析(TGA, Shimadzu, DTG-60H). 具体的分析方法详见补充文件.

1.2 热解实验及热解产物分析

热解实验均在固定床反应器中完成(图S1). 产物被定义为三部分: 芳香族化合物、焦炭和热解气. 芳香族产物通过高效液相色谱分析，热解气产物通过气相色谱分析. 焦炭、芳香族化合物、热解气体产率以及某一芳香族产物含量的计算公式和分析方法被列举在附录中.

2 结果和讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 SEM和XRD

通过SEM对催化剂的微观形貌进行了研究，图1(a)和(j)分别揭示了载体Al_2O_3的和ZSM-5的典型结构. 随着Ni物种或Mo物种的负载，载体的形貌并未被破坏. 在Mo/ZSM-5和Mo/Al_2O_3表面存在颗粒状物质，但NiMo催化剂表面相对光滑，零散分布一些颗粒状物质. 这表明一定数量成功的Ni物种促进了Mo物种的分散. 此外，对催化剂进行SEM-EDS测试(图1(i)和(r))，结果表明Mo元素和Ni元素负载并均匀分散在载体上.

图1(s)和(t)是由两种载体Al_2O_3和ZSM-5制备的不同催化剂XRD曲线. 在所有NiMo和Mo催化剂中均能观察到典型的MoO_2特征衍射峰[23,24]. 当Ni含量低于5wt%时，NiMo催化剂上未观察到与Ni元素相关的衍射峰. $5NiMo/ZSM\text{-}5$催化剂观测到了Ni单质衍射峰，而$5NiMo/Al_2O_3$催化剂上却未观察到Ni单质晶体的衍射峰. 这说明Al_2O_3载体更有利于Ni物种的分散. 随着NiMo催化剂上Ni含量的增加，MoO_2的衍射峰减弱. 衍射峰的大小往往与金属在载体上的分散度和粒径呈负相关[25]. 结合XRD分析可得出结论，Ni和MoO_2相互促进其分散，并交叉影响了晶化. 此外，未活化的催化剂(图1(u))出现了MoO_3和$NiMoO_4$衍射峰[26]. 其中，$NiMoO_4$是Ni和Mo在空气中于200~700℃煅烧形成的亚

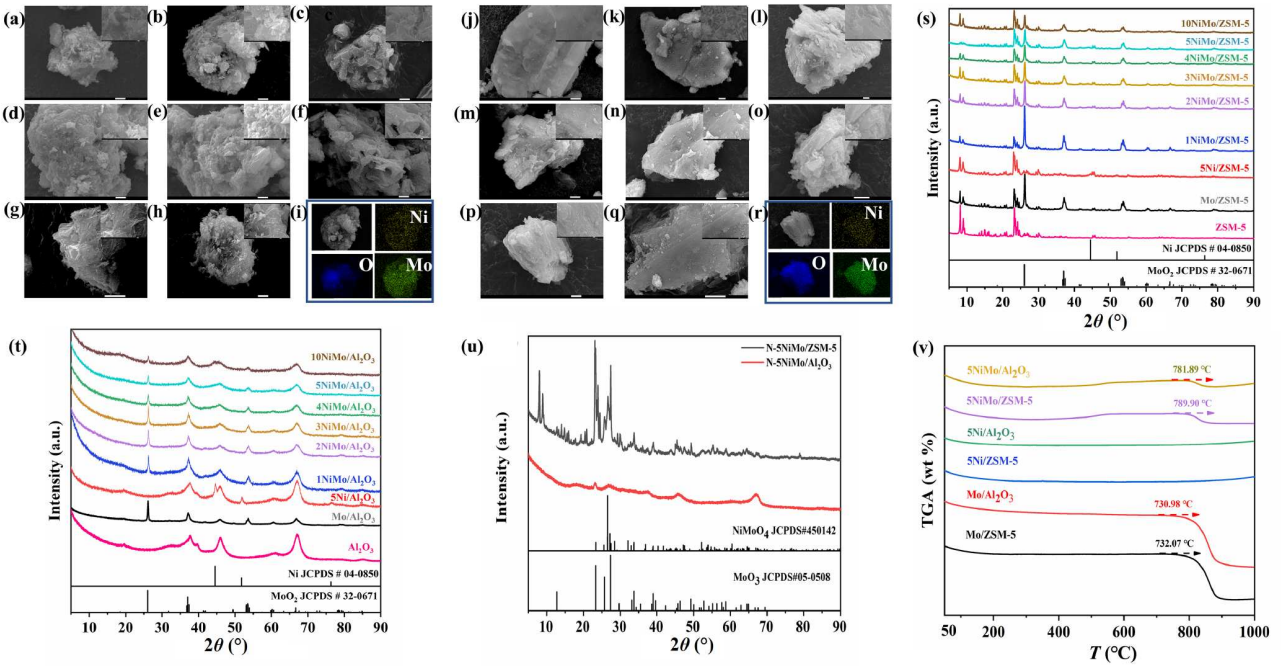


图 1 (网络版彩色)催化剂的SEM、XRD和TG表征. (a~h, j~q) ZSM-5、Mo/ZSM-5、1、2、3、4、5、10NiMo/ZSM-5、Al_2O_3、Mo/Al_2O_3、1、2、3、4、5、10NiMo/Al_2O_3的SEM图像. 比例尺: 1 μm; (i, r) 5NiMo/ZSM-5、5NiMo/Al_2O_3元素衍射图谱. 比例尺: 1 μm; (s, t) 基于ZSM-5 (s)和Al_2O_3(t)载体的各种催化剂XRD图谱; (u) 基于N-5NiMo/ZSM-5与N-5NiMo/Al_2O_3催化剂XRD图谱; (v) 不同催化剂的热重曲线

Figure 1 (Color online) SEM, XRD and TG characterization of catalysts. SEM images of (a–h, j–q) ZSM-5, Mo/ZSM-5, 1, 2, 3, 4, 5, 10NiMo/ZSM-5, Al_2O_3, Mo/Al_2O_3, 1, 2, 3, 4, 5, and 10NiMo/Al_2O_3. Scale bars: 1 μm; (i, r) elemental mapping images of 5NiMo/ZSM-5 and 5NiMo/Al_2O_3. Scale bar: 1 μm; XRD patterns of various catalysts based on ZSM-5 (s) or Al_2O_3 (t); (u) XRD patterns of N-5NiMo/ZSM-5 and N-5NiMo/Al_2O_3 catalysts; (v) thermogravimetric analysis of different catalysts

稳定物质[27].

2.1.2 TGA和H_2-TPR

对不同的催化剂进行热重分析, 以考察其热稳定性. 在图1(v)中, Ni基催化剂均未观察到重量损失, 表明ZSM-5和Al_2O_3上负载的Ni物种在0~1000℃范围内具有良好的热稳定性. 对于Mo/ZSM-5和Mo/Al_2O_3, 在730℃左右出现失重现象, 这是由MoO_2的挥发引起. 然而, 5NiMo催化剂的失重均发生在780℃以上, 且失重的比重低于未负载Ni的Mo催化剂, 说明Ni元素的加入有助于提高载体上MoO_2的热稳定性.

对未H_2活化的催化剂进行了H_2-TPR分析, 以探究催化剂的还原性以及NiMo金属之间的相互作用. 由于金属组分以及载体的不同, 各类催化剂的TPR曲线在200~700℃范围内表现出不同的还原特性. 如图2(a)所示, N-Mo/ZSM-5催化剂的H_2消耗始于452.18℃, 在400~600℃温度范围内出现两个消耗峰, 首个峰(531.15℃)是由MoO_3还原为MoO_2引起的, 第二个峰(596.32℃)的出现是由于分子筛孔道中部分MoO_3还原为MoO_2以及较难还原的Mo四面体位点引起的[28]. N-Ni/ZSM-5催化剂的还原始于216.81℃, 该曲线在277.71和304.66℃出现两个峰, 双峰的出现是由于NiO转化为Ni以及孔道中NiO的还原引起的. 对于N-NiMo催化剂, 随着Ni含量的增加, H_2消耗起点和峰最点均向低温方向移动. N-NiMo催化剂的H_2消耗大都是由NiO、MoO_3和$NiMoO_4$的还原引起(Ni^{2+}→Ni, Mo^{6+}→Mo^{4+}, $NiMoO_4$→Ni+Mo^{4+}).

相较于ZSM-5基催化剂, 所有类型的Al_2O_3催化剂的还原温度都向低温偏移, 如图2(b)所示. 由此, 可判断Al_2O_3基催化剂更容易被还原. 这归因于Al_2O_3对Ni和MoO_2的分散性更好, 对金属的亲和力强, 并且没有复杂的孔道结构. 同样, 随着Ni的加入和增加, 初始还原温度和还原峰都向低温方向移动. 以N-5NiMo/Al_2O_3为例, 第一个峰主要归因于NiO、部分MoO_3和$NiMoO_4$的还原. 第二个峰是MoO_3转化为MoO_2. 不难发现, 随着Ni的增加, 第二个还原峰的强度逐渐减小. 当Ni的含量为10wt%时, 只观测到一个峰. 这表明Ni在低温下可以

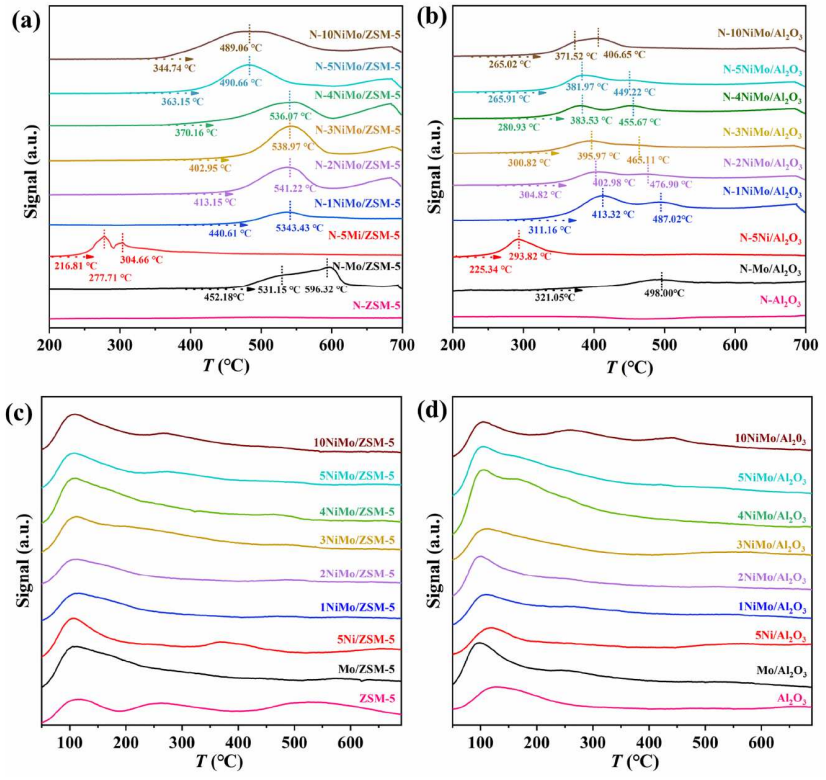


图 2 (网络版彩色)催化剂的NH_3-TPD和H_2-TPR曲线. (a, b) 未还原的NiMo催化剂H_2-TPR; (c, d) NiMo催化剂NH_3-TPD

Figure 2 (Color online) H_2-TPR and NH_3-TPD of catalysts. (a, b) H_2-TPR of unreduced NiMo catalysts; (c, d) NH_3-TPR of NiMo catalysts

促进MoO_3还原为MoO_2，最重要的原因在于Ni物种可以与Mo物种形成更易于被还原的$NiMoO_4$.

2.1.3 NH_3-TPD

利用NH_3-TPD考察了各类催化剂的酸量，如图2(c)和(d)所示. ZSM-5具有弱酸峰(200℃之前)、中等酸峰(200~400℃)和强酸峰(400℃以上)3个脱附峰. 高温处的峰一般与Brønsted酸有关，低温峰常常归因于Lewis酸[29]. 在Mo/ZSM-5催化剂中, 由于氧化钼迁移到ZSM-5沸石孔道中，与桥连羟基发生相互作用，而桥连羟基一般被认为是强酸位点[30,31]，所以强酸峰消失，中等酸峰面积也相应减小. 对于NiMo/ZSM-5催化剂，弱酸峰宽而高, 弱酸位点的增加是由于MoO_2中Mo阳离子的配位不饱和，充当了路易斯酸位[30,32]. 随着Ni的增加，中等酸峰和强酸峰出现，且在5NiMo/ZSM-5和10NiMo/ZSM-5上更为明显，说明Ni增强了Mo/ZSM-5催化剂的酸性.

图2(d)是以Al_2O_3为载体的各种催化剂NH_3-TPD曲线，Al_2O_3只出现了一个NH_3脱附峰. 当载体上负载MoO_2时，弱酸峰的强度增强. 对于NiMo/Al_2O_3催化剂, 以低温区的弱酸峰为主, 但随着Ni含量的增加, 酸性位点变得更加丰富, 当Ni含量超过4wt%时, 弱酸峰得到增强, 此外可以观察到微弱的强酸峰. 当Ni物种含量增加到10wt%, 出现了明显的强酸峰和中等酸峰. 综上所述, 无论在哪种载体上MoO_2的负载可以增加催化剂的弱酸位(Lewis酸). 更为重要的是Ni可以丰富催化剂的酸性位点以及Ni促进强酸 (Brønsted酸)的产生.

2.2 PET催化热解

2.2.1 不同温度下PET的催化热解

在氢气中，使用50wt%剂量的5NiMo/ZSM-5或5NiMo/Al_2O_3对PET在不同温度下进行催化热解. 图3(a)展示了催化热解各类产物的收率. 不难发现, 两种催化剂能有效降低反应活化能，均可以在350℃时促使PET热解, 而传统的PET热解温度往往需要在400℃以上[33]. 在350~550℃的条件下，通过NiMo催化剂获得的芳香族化合物收率是高于常规热解获得的芳香族化合物(41.2wt%，图3(d)). 随着温度的增高，芳香族化合物产率呈现先上升后下降的趋势. 当使用5NiMo/Al_2O_3催化

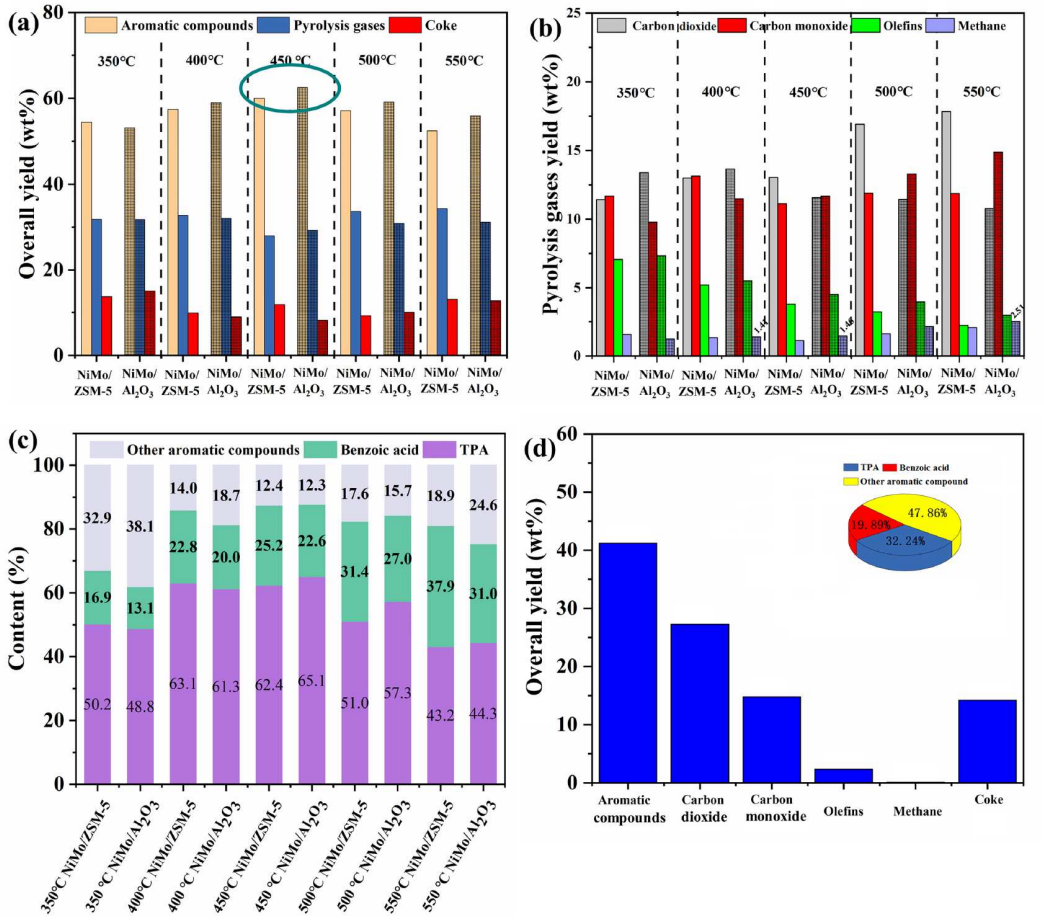


图 3 (网络版彩色)催化剂的热解性能与温度的关系. (a) 各类产物产率; (b) 热解气体产率; (c) 芳香族产物含量(催化剂用量50wt%, 5NiMo催化剂); (d) PET热解产物分布以及芳香族产物含量(450℃)

Figure 3 (Color online) The relationship between the pyrolysis performance of catalysts and temperature. (a) Yield of overall products; (b) the pyrolysis gases yield; (c) the aromatic products content (50wt% catalyst dosages, 5NiMo catalysts); (d) yield of each product of pyrolysis of PET and the aromatic products content at 450℃

剂, 在450℃时芳香族化合物产率最高为62.6wt%, 且产率在各个温度条件下始终高于5NiMo/ZSM-5. 对于焦炭产物, 使用5NiMo/Al_2O_3催化剂时焦炭产物相对较少, 最低为8.2wt%. 图3(b)为不同热解温度下热解气的产率. 无论以5NiMo/ZSM-5或5NiMo/Al_2O_3为催化剂, 在350℃时均获得了较高的烯烃产率(分别为7.1wt%和7.3wt%), 说明较低的热解温度有利于烯烃的生成. 当催化剂为5NiMo/ZSM-5, 随着热解温度的升高, CO_2产率持续升高, 表明该催化剂更有利于脱羧. 当催化剂为5NiMo/Al_2O_3时, CO产率随热解温度的升高而逐渐增多, 说明该催化剂更有利于脱羰.

图3(c)是芳香族化合物中各物质的含量. 当热解温度达到450℃时, 5NiMo/Al_2O_3具有最高的TPA选择性. 5NiMo/ZSM-5为催化剂时, 随着热解温度的升高, TPA的含量降低, 而这一过程伴随着苯甲酸含量的增加. 在更高的温度和5NiMo/ZSM-5催化剂作用下, 更多次级产物在ZSM-5的孔结构中发生了脱氧反应以及二次反应, 这也解释了更多CO_2和苯甲酸的产生原因. 总体来看, 以Al_2O_3为载体的催化剂对目标反应路径具有较好的催化性能. 结合催化剂表征结果, 5NiMo/Al_2O_3具有更多高活性的Ni和MoO_2, 并且5NiMo/Al_2O_3的酸性位主要为弱酸(Lewis acid)以及部分强酸位点(Brønsted酸), 丰富的酸性位对PET的裂解也起到了促进作用[34].

2.2.2 不同Ni含量催化剂对PET的催化热解

为探讨Ni金属对催化热解的影响, 使用不同Ni含量催化剂在450℃下对PET热解. 从图4(a)中可知, 以

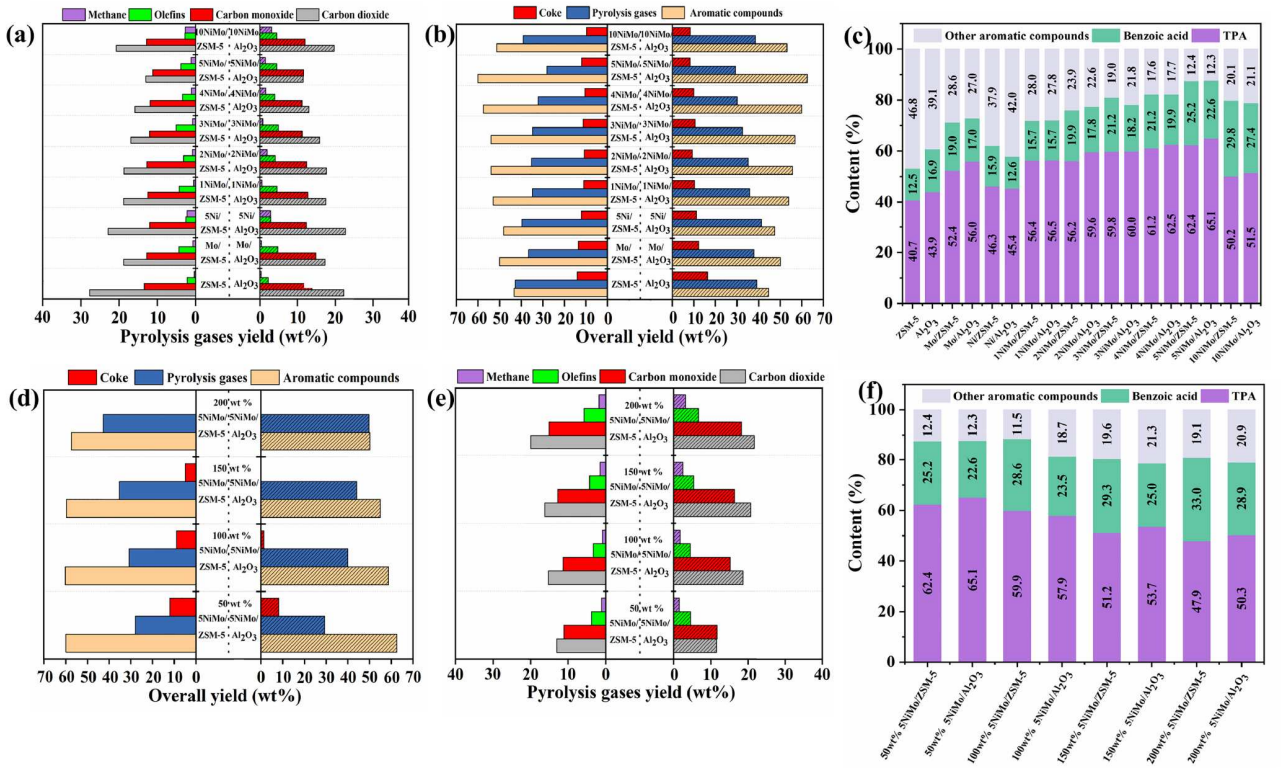


图 4 (网络版彩色)催化剂热解性能与Ni的关系. (a) 各类产物产率; (b) 热解气体产率; (c) 芳香族产物含量(50wt%催化剂用量, 450℃). 催化剂用量对热解产物的影响. (d) 各类产物产率; (e) 热解气体产率; (f) 芳香族产物含量(5NiMo, 450℃)

Figure 4 (Color online) The relationship between catalyst pyrolysis performance and Ni. (a) Yield of overall products; (b) the pyrolysis gases yield; (c) the aromatic products content (50wt% catalyst dosages, 450℃). The influence of different catalyst dosages on pyrolysis products. (d) Yield of overall products; (e) the pyrolysis gas yield; (f) the aromatic products content (5NiMo, 450℃)

ZSM-5或Al_2O_3为催化剂, 芳香族化合物产率略高于常规PET热解(41.2wt%, 图4(d)). 当催化剂为Mo基或Ni基催化剂, 芳香族化合物的产率均有提高, 这表明MoO_2或Ni同样也具有促进PET热催化的能力. 当使用5NiMo/Al_2O_3作为催化剂时, 芳香族化合物的产率最高, 为62.6wt%. 值得注意的是, 当Ni含量为10wt%时, 芳香族化合物的产率降低. 相比于NiMo/ZSM-5, NiMo/Al_2O_3能够获得更高的芳香族化合物产率. 对于焦炭产品, 催化剂中的Ni含量往往与焦炭黑产量成反比关系. 这是由于Ni活性位点具有出色的H_2解离能力, 这促进了更多H原子的产生, 从而抑制了焦炭前体以及炭黑的产生[35,36]. 另一方面, Ni物种和Mo物种之间的协同催化作用促使更多的反应物发生加氢反应形成稳定的产物, 避免进一步转化为焦炭.

图4(b) 展示了不同催化剂的各类热解气产率. 当使用NiMo催化剂时, 随着Ni含量增加至5wt%, 碳氧化物逐渐减少, 表明NiMo催化剂中适量的Ni对PET的催化热解起到了积极作用, 生成了更多芳香类产物. 值得注意的是, 在相同的反应条件下, 常规热解产生的碳氧化物最多, CO_2和CO的产率分别为27.8wt%和14.8wt%(图4(d)). 这说明NiMo催化剂有效地将侧链保留并转化为芳香族化合物. 如图4(c)所示, Mo基催化剂的TPA含量均达到50%以上. Ni基催化剂所获得的TPA含量也高于ZSM-5或Al_2O_3. 这说明MoO_2和Ni都对TPA具有一定选择性. 当使用NiMo催化剂, 即便Ni含量仅为1wt%时, TPA含量也会急剧增多. 当Ni含量增加到5wt%时, TPA含量最高. 随着Ni含量达到10wt%时, TPA含量降低, 苯甲酸含量显著增加. Ni含量超过一定阈值会对反应产生负面影响. Ni含量过多, 催化剂表现出明显的Brønsted酸位. 然而, 过多的强酸存在对目标反应途径不利, 导致芳香族产物以及TPA的产率降低.

2.2.3 不同催化剂量对PET催化热解影响

如图4(d~f)所示, 催化剂的用量与焦炭和芳香族化合物的收率成反比, 而与热解气的收率成正比, 其中,

TPA的含量呈降低趋势, 苯甲酸的含量呈增加趋势. 当5NiMo/ZSM-5用量达到200wt%或5NiMo/Al_2O_3用量为150wt%时, 焦炭产物为0wt%. 增加催化剂用量, 会促使更多的H_2解离成H原子, 抑制积炭的生成. 但更多的催化剂容易导致过度催化的发生, 进而促使产物发生二次裂解. 与5NiMo/ZSM-5催化剂相比, 在较少用量的情况下, 5NiMo/Al_2O_3催化剂得到的炭黑较少, 说明在相同条件下, 5NiMo/Al_2O_3催化剂的加氢性能更强, 并且更能抑制炭黑的生成. 结合各产物的产率, 催化剂用量为50wt%时为最佳.

2.3 NiMo催化剂在H_2中催化热解PET的机理

为研究NiMo催化剂在PET热解过程中的作用机制, 采用原位GC对气相产物进行在线监测. 图5(a)和(b)分别显示了5NiMo/ZSM-5或5NiMo/Al_2O_3催化剂在450℃下催化热解PET的各类气相产物. GC以2 min为间隔进行监测. 在催化热解中, 在一个监测点均会观测到大量的烯烃, 而其他气体只微量产生. 随着反应的进行, 烯烃含量占比下降. 在传统的热解PET反应中, 碳氧化合物通常首先形成[16]. 然而, NiMo催化剂和氢气的存在改变了这种情况. 结合NiMo催化剂对TPA和烯烃产率大幅提高的结果, 判断NiMo催化剂促进了PET过环状过渡态或者经过六元过渡态[37]生成乙烯基酯和羧酸, 进一步的乙烯基酯经加氢转化为TPA和乙烯, 如图5(c)所示. 随着反应的进行, 甲烷的比例不断增加. 这是反应初期生成的烯烃断裂, 以及聚酯侧链中C-C键断裂所致. 需要说明的是, 碳氧化合物的比例虽然都呈现先增后减的趋势, 但还是略有不同. 当催化剂为5NiMo/ZSM-5时, 12 min后CO_2含量达到最大值, 此时CO_2含量开始高于CO. 当催化剂为5NiMo/Al_2O_3时, CO_2含量始终低于CO, 反应进行到8 min时其含量开始降低. 5NiMo/ZSM-5能长时间生成较高含量的CO_2, 说明其促进了产物的二次裂解, 导致脱氧反应的发生.

综合实验及表征结果, 判断主反应路径分为两个阶段. 第一阶段中NiMo催化剂的主要作用可归纳为以下两点: (1) MoO_2掺入Ni金属后活性增强, 吸附PET并促进PET热解为对苯二甲酸单乙烯酯; (2) Ni金属所带来的丰富酸性位点在一定程度上促进烷氧基团的断裂[34], 强化PET的解聚. 第二阶段以加氢反应为主, 乙烯基酯被H原子攻击生成羧酸和烯烃. 尽管MoO_2具有

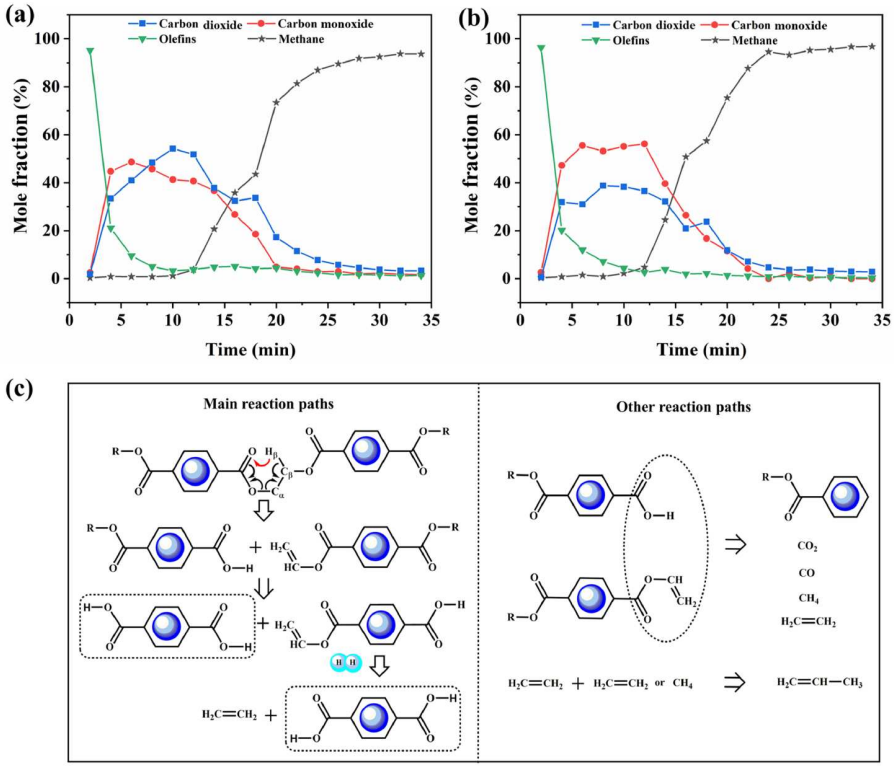


图 5 (网络版彩色)催化热解气体生成规律. (a) 5NiMo/ZSM-5; (b) 5NiMo/Al_2O_3; (c) 主要反应过程

Figure 5 (Color online) The generation rule f catalytic pyrolysis gases. (a) 5NiMo/ZSM-5; (b) 5NiMo/Al_2O_3; (c) the main reaction pathway

一定的加氢能力[25,38]，但MoO_2对酯类底物的配位性较好, 会优先吸附反应底物, 导致可供H_2解离和脱附的位点较少, 而Ni的存在可以补充加氢位点, 这也是产物中含有较多TPA、苯甲酸的原因. NiMo催化剂在第二阶段主要作用为以下两点: (1) MoO_2催化剂起到吸附中间体和部分加氢裂化作用; (2) Ni起到对反应中间体的加氢裂化的作用.

3 结论

NiMo双金属催化热解PET, 成功实现生产富含TPA的芳香族化合物. 适量Ni有利于PET在H_2气氛下的加氢热解. Ni不仅起到加氢活性位的作用, 而且由于Ni的加入促进了MoO_2在载体上的分散, 降低了活化温度, 从而提高了催化活性. 此外, Ni的加入丰富了催化剂的酸性位. 5NiMo/Al_2O_3在450℃下催化热解PET, 芳香族化合物收率最高, 为62.6wt%, 其中TPA含量最高, 为65.1%. 在此体系中, 以Al_2O_3为载体的催化剂具有更好的催化性能, 可得到更多的目标产物. 与ZSM-5相比, Al_2O_3对活性组分的亲和力更强, 更容易活化形成活性中心, 路易斯酸性中心更丰富, 且内部没有复杂的孔结构, 避免了更多的二次裂解. 随着催化剂用量增大时, 焦炭的形成可完全被抑制. 研究认为PET催化热解制TPA有两条反应路径. Ni的加入增强了MoO_2的活性, 双金属共同促进了通过H_β转移和PET侧链烷氧基断裂生成羧酸和乙烯基酯的产生, 乙烯基酯进一步加氢裂解生成羧酸. 催化剂中, Ni优异的加氢热解性能可以促使更多的H_2解离形成H原子, 促进加氢裂解反应的进行.

参考文献

1 Korley L S T J, Epps III T H, Helms B A, et al. Toward polymer upcycling—adding value and tackling circularity. Science, 2021, 373: 66–69
2 Tournier V, Topham C M, Gilles A, et al. An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles. Nature, 2020, 580: 216–219
3 Ali S S, Elsamahy T, Koutra E, et al. Degradation of conventional plastic wastes in the environment: a review on current status of knowledge and future perspectives of disposal. Sci Total Environ, 2021, 771: 144719
4 Dong S, Cai W, Xia J, et al. Aggregation kinetics of fragmental PET nanoplastics in aqueous environment: complex roles of electrolytes, pH and humic acid. Environ Pollution, 2021, 268: 115828
5 Zhang J, Dong P, Zhang Y, et al. Quantitative evaluation of non-active land input ofmicroplastics: a case of PET polymer. Chin Sci Bull, 2021, 66: 1563–1570
6 Wei J, Liu J, Zeng W, et al. Catalytic hydroconversion processes for upcycling plastic waste to fuels and chemicals. Catal Sci Technol, 2023, 13: 1258–1280
7 Mo S, Guo Y, Liu X, et al. Efficient depolymerization of PET over Ti-doped SBA-15 with abundant Lewis acid sites via glycolysis. Catal Sci Technol, 2023, 13: 6561–6569
8 Huang Z, Xing T, He A, et al. Research progress on resource recycling and reusing of waste textiles (in Chinese). Chin Sci Bull, 2023, 68: 188–203 [张玉, 骆宇新, 邢桐贺, 等. “双碳”目标下废旧聚酯纺织品的回收再利用研究进展. 科学通报, 2023, 68: 188–203]
9 Kumagai S, Grause G, Kameda T, et al. Simultaneous recovery of benzene-rich oil and metals by steam pyrolysis of metal-poly(ethylene terephthalate) composite waste. Environ Sci Technol, 2014, 48: 3430–3437
10 Ma Z, Ding Z, Li X, et al. Recent progress on co-catalytic fast pyrolysis of biomass and waste plastics to produce hydrocarbon-rich liquid fuels (in Chinese). J Fuel Chem Technol, 2024, 52: 438–451 [马中青, 丁紫霞, 李逍然, 等. 纤维素生物质与废塑料共催化热解制取富烃液体燃料的研究进展. 燃料化学学报, 2024, 52: 438–451]
11 Oh S Y, Seo T C. Upgrading biochar via co-pyrolyzation of agricultural biomass and polyethylene terephthalate wastes. RSC Adv, 2019, 9: 28284–28290
12 Dhahak A, Hild G, Rouaud M, et al. Slow pyrolysis of polyethylene terephthalate: online monitoring of gas production and quantitative analysis of waxy products. J Anal Appl Pyrolysis, 2019, 142: 104664
13 Kwon D, Yi S, Jung S, et al. Valorization of synthetic textile waste using CO_2 as a raw material in the catalytic pyrolysis process. Environ Pollution, 2021, 268: 115916
14 Diaz-Silvarrey L S, McMahon A, Phan A N. Benzoic acid recovery via waste poly(ethylene terephthalate) (PET) catalytic pyrolysis using sulphated zirconia catalyst. J Anal Appl Pyrolysis, 2018, 134: 621–631
15 Kumagai S, Yamasaki R, Kameda T, et al. Catalytic pyrolysis of poly(ethylene terephthalate) in the presence of metal oxides for aromatic hydrocarbon recovery using tandem μ-reactor-GC/MS. Energy Fuels, 2020, 34: 2492–2500
16 Liu J, Li Y, Jia X, et al. Catalytic pyrolysis of poly(ethylene terephthalate) with molybdenum oxides for the production of olefins and terephthalic

acid. Ind Eng Chem Res, 2022, 61: 5054–5065
17 Bai Y, Cui K, Sang Y, et al. Catalytic depolymerization of a lignin-rich corncob residue into aromatics in supercritical ethanol over an alumina-supported NiMo alloy catalyst. Energy Fuels, 2019, 33: 8657–8665
18 Cao X, Long F, Zhai Q, et al. Enhancement of fatty acids hydrodeoxygenation selectivity to diesel-range alkanes over the supported Ni-MoO_x catalyst and elucidation of the active phase. Renew Energy, 2020, 162: 2113–2125
19 Kubička D, Kaluža L. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts. Appl Catal A-Gen, 2010, 372: 199–208
20 Morawski I, Mosio-Mosiewski J. Effects of parameters in Ni–Mo catalysed hydrocracking of vacuum residue on composition and quality of obtained products. Fuel Processing Tech, 2006, 87: 659–669
21 Wu H, Duan A, Zhao Z, et al. Preparation of NiMo/KIT-6 hydrodesulfurization catalysts with tunable sulfidation and dispersion degrees of active phase by addition of citric acid as chelating agent. Fuel, 2014, 130: 203–210
22 Wang Z, Zhang C, Zhao F. Recent advances in the hydrogenolysis of furfural and its derivatives to 1,5-pentanediol (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 3165–3172 [王庄清, 张弼, 赵凤玉. 糠醛及其衍生物催化加氢制备1,5-戊二醇研究进展. 科学通报, 2019, 64: 3165–3172]
23 Sampieri A, Pronier S, Blanchard J, et al. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on MoS_2/MCM-41 and MoS_2/SBA-15 catalysts prepared by thermal spreading of MoO_3. Catal Today, 2005, 107-108: 537–544
24 Youn M H, Seo J G, Kim P, et al. Role and effect of molybdenum on the performance of Ni-Mo/γ-Al_2O_3 catalysts in the hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol. J Mol Catal A-Chem, 2007, 261: 276–281
25 Kukushkin R G, Bulavchenko O A, Kaichev V V, et al. Influence of Mo on catalytic activity of Ni-based catalysts in hydrodeoxygenation of esters. Appl Catal B-Environ, 2015, 163: 531–538
26 Chen Z, Wang B, Yang H, et al. Diffusivity and hydrogenation of vanadyl porphyrins in the synthesized NiMo/Zr-SBA-15 and industrial NiMo/γ-Al_2O_3 catalysts. Chem Eng Sci, 2022, 261: 117958
27 Chen M, Wu J L, Liu Y M, et al. A practical grinding-assisted dry synthesis of nanocrystalline $NiMoO_4$ polymorphs for oxidative dehydrogenation of propane. J Solid State Chem, 2011, 184: 3357–3363
28 Kostyniuk A, Key D, Mdleleni M. 1-hexene isomerization over bimetallic M-Mo-ZSM-5 (M: Fe, Co, Ni) zeolite catalysts: effects of transition metals addition on the catalytic performance. J Energy Institute, 2020, 93: 552–564
29 Balkrishnan I, Rao B S, Hegde S G, et al. Catalytic activity and selectivity in the conversion of methanol to light olefins. J Mol Catal, 1982, 17: 261–270
30 Li B, Li S, Li N, et al. Structure and acidity of Mo/ZSM-5 synthesized by solid state reaction for methane dehydrogenation and aromatization. Microporous Mesoporous Mater, 2006, 88: 244–253
31 Shu Y, Ma D, Bao X, et al. Methane dehydro-aromatization over a Mo/phosphoric rare earth-containing penta-sil type zeolite in the absence of oxygen. Catal Lett, 2000, 66: 161–167
32 Xu Y, Liu W, Wong S T, et al. Dehydrogenation and aromatization of methane in the absence of oxygen on Mo/HZSM-5 catalysts before and after NH_4OH extraction. Catal Lett, 1996, 40: 207–214
33 Niksiar A, Faramarzi A H, Sohrabi M. Kinetic study of polyethylene terephthalate (PET) pyrolysis in a spouted bed reactor. J Anal Appl Pyrolysis, 2015, 113: 419–425
34 Yao H, Liu L, Yan D, et al. Colorless BHET obtained from PET by modified mesoporous catalyst ZnO/SBA-15. Chem Eng Sci, 2022, 248: 117109
35 Chen W, McClelland D J, Azarpira A, et al. Low temperature hydrogenation of pyrolytic lignin over Ru/TiO_2: 2D HSQC and ^{13}C NMR study of reactants and products. Green Chem, 2016, 18: 271–281
36 Luo W, Dong H, Wang T, et al. Co-pyrolysis of Chinese herb residue and polypropylene over Ni, Fe, Co and Cu/AC: co-production and formation mechanism of carbon nanomaterials, liquid oil and pyrolysis gas. Energy, 2022, 244: 122634
37 Buxbaum L H. The degradation of poly(ethylene terephthalate). Angew Chem Int Ed Engl, 1968, 7: 182–190
38 Sun T, Wu Z, Wang G, et al. Efficient promotional effects of Mo on the catalytic hydrogenation of methyl acrylate over ni-based catalysts under mild conditions. Ind Eng Chem Res, 2022, 61: 152–163

补充材料

图S1 热解反应流程图和焦炭产物实物图

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 “NiMo双金属催化热解废旧聚对苯二甲酸乙二醇酯”

Investigation on the pyrolysis of waste poly(ethylene terephthalate) over NiMo bimetallic catalysts

Junhong Liu[1,2], Yi Li[1*], Kungtong Song[3], Wenxia Hou[1] & Xu Zheng[1]

[1] *State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process, CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*
[2] *School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China*
[3] *Sinopec Research Institute of Petroleum Processing Co., Ltd., Beijing 100083, China*
* Corresponding author, Email: liyi@ipe.ac.cn

With the increasing amount of plastic waste and the decreasing fossil energy, catalytic pyrolysis has become a promising technology for the production of fuels and chemicals from plastic waste. Polyethylene terephthalate (PET), a widely used plastic derived from non-renewable petroleum resources, is ubiquitous in daily life. However, the vast majority of PET is discarded within a year of use and is notoriously resistant to natural degradation, leading to significant environmental accumulation and pollution. This widespread waste and the inability to effectively recycle PET contribute to severe environmental pollution and resource depletion. In light of global trends toward sustainable development, circular economy principles, and pollution prevention, the development of efficient, sustainable, and environmentally friendly methods for processing waste PET has become an urgent priority. Among the potential solutions, catalytic pyrolysis has gained increasing attention as an effective strategy for recovering valuable chemical feedstocks from waste plastics. In this paper, we propose a novel strategy for catalytic pyrolysis of PET in a hydrogen (H_2) atmosphere to produce high-value-added chemical products, such as terephthalic acid (TPA), benzoic acid, and olefins. To this end, a NiMo catalyst is designed and investigated for its performance in PET catalytic pyrolysis. The paper aims to explore the structure-activity relationship between the NiMo catalyst and PET, assess the influence of various reaction conditions on the catalytic pyrolysis process, and elucidate the reaction mechanism for the formation of TPA. In particular, the high value conversion of waste poly(ethylene terephthalate) (PET) to aromatic products rich in terephthalic acid (TPA) is successfully achieved by pyrolysis using NiMo bimetallic catalysts in H_2. The catalytic performance of NiMo/Al_2O_3 and NiMo/ZSM-5 for pyrolysis of PET in a H_2 atmosphere at different temperatures (350–550℃) was investigated. In addition, NiMo catalysts with different Ni contents (Mo: 25wt%, Ni: 1wt%–10wt%) were prepared for the pyrolysis of PET in a H_2 atmosphere to evaluate the effect of Ni on the catalytic reaction. The experimental results show that the performance of NiMo catalyst is far superior to that of Ni or Mo catalyst. When NiMo/Al_2O_3 (Ni-5wt%) is used at 450℃, the highest aromatic compound yield of 62.6wt% is obtained and the TPA content reached 65.1%. Meanwhile, for the target product TPA, the catalytic performance of NiMo/ZSM-5 is slightly lower than NiMo/Al_2O_3. The excellent catalytic performance of the NiMo catalyst is due to a combination of effects. The characterization results show that active centers of the NiMo catalyst are dominated by MoO_2 and Ni. The promotion effect of Ni on the catalytic reaction is not only due to its own excellent hydrogenation performance, but also limits the agglomeration growth of MoO_2 particles, promotes the dispersion of MoO_2, lowers the activation temperature of the catalyst to increase the active sites, improves the thermal stability of the catalyst, and enriches the acidic sites of the catalyst. In addition, the mechanism of PET catalytic pyrolysis in a H_2 atmosphere was elucidated by *in situ*-GC. The main pathway for the conversion of PET to TPA is the transfer of H_β and the cleavage of alkoxy groups to generate carboxylic acids and vinyl esters, followed by the hydrocracking of vinyl esters into carboxyl groups and alkenes. This work provides valuable insights into the potential for improving the sustainability and efficiency of waste PET recycling, addressing both environmental concerns and resource management challenges.

waste PET, catalytic, NiMo catalyst, pyrolysis

doi: 10.1360/TB-2024-0921