

文章编号: 1001-3555(2007)03-0215-05

中孔分子筛 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 催化裂解聚丙烯反应研究

刘福胜^{1*}, 雷火星¹, 解从霞^{1,2}, 于世涛¹, 谢芳菲¹, 葛晓萍¹

(1. 青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042; 2. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要: 采用水热合成法制备了不同硅铝比的中孔分子筛 Zr-MCM-41, 用强酸性基团 SO_4^{2-} 对其进行修饰, 制得 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 中孔分子筛. 采用 XRD、FT-IR、 NH_3 -TPD 及氮气吸附脱附等技术对其结构和酸强度进行表征. 通过改变硅铝比、负载不同的酸性基团对 Zr-MCM-41 的酸性进行调变, 并将其用于催化聚丙烯 (PP) 的裂解反应, 结果表明 $\text{Si}/\text{Zr} = 40$ 的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 具有较好的催化裂解活性. 另外, 与热裂解以及 HZSM-5 和 Zr-MCM-41 为催化剂时 PP 的裂解反应结果进行了比较, 结果证明 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 不仅具有较高的裂解转化率, 而且具有较高的液体产物收率, 适宜于空间位阻较大的 PP 的催化裂解反应.

关键词: 中孔分子筛; $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$; 催化裂解; 聚丙烯

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

目前, 全世界塑料制品的产量已达 1300 万吨/年, 塑料产品的大规模使用, 导致了大量废塑料的产生. 国内外许多学者对其回收利用技术进行了深入研究, 其中废塑料催化裂解制燃料油技术作为一种较好的回收方法, 具有广阔的发展前景. 对于占废塑料总量 70% 的聚烯烃塑料, 其催化裂解方面的研究十分活跃. 小孔分子筛催化剂如 HZSM-5^[1]、Y 型沸石^[2] 和 β 沸石^[3] 等用于催化裂解聚烯烃反应, 因其孔径较小, 所得到的裂解产物主要是 C_5 以下的气态烃类^[4]. 对于具有较大空间位阻的聚丙烯分子的催化裂解反应, HZSM-5 等小孔分子筛和硅铝胶 ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) 表现出较低的催化活性^[5]. MCM-41 中孔分子筛具有一维线性孔道分布均匀、其孔径在 2~8 nm 之间可调、比表面积超过 700 m^2/g 等优点. Aguado 等人^[5] 的研究结果表明, 对于聚丙烯 (PP) 催化裂解反应, MCM-41 的活性明显高于 HZSM-5 和 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, 但全硅的中孔分子筛 MCM-41 的表面酸性很弱且缺乏其它的催化活性中心, 用于聚烯烃催化裂解时的活性过低^[6]. 本文通过在 MCM-41 中引入锆元素对其酸性进行调变, 合成出 Zr-MCM-41 中孔分子筛, 为进一步提高其酸性, 用强酸性基团 SO_4^{2-} 对其进行修饰, 制得相应的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 强酸性中孔分子筛. 采用 XRD、

FT-IR、 NH_3 -TPD 及氮气吸附脱附等技术对其结构和酸强度进行表征, 并对其催化 PP 的裂解反应进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂

硅酸钠 (Na_2SiO_3 , AR), 天津市化学试剂三厂; 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAMBr, AR), 济宁市化工研究所; 硫酸锆 ($\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, AR), 中国医药 (集团) 上海化学试剂公司; 硅溶胶 ($W = 30\%$, $d = 1.17 \text{ g}/\text{cm}^3$, 工业品), 青岛海洋化工厂; 聚丙烯 (PP, 型号为 T30S, 工业品), 齐鲁石化公司.

1.2 催化剂的制备

Zr-MCM-41 采用水热合成法制得, 所使用的原料配比 (摩尔比) 为: (0.0125~0.05) $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$: 1 SiO_2 : 0.67 Na_2O : 0.2 CTMABr: 102 H_2O : y 1 mol/L HCl. 合成步骤如下: (1) 将 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 水溶液与 CTAMBr 水溶液混合, 得到初始凝胶混合物 A; (2) 将 Na_2SiO_3 和硅溶胶水溶液加入到 A 中; (3) 用 1 mol/L HCl 调 pH 值为 8.5, 继续搅拌 3 h; (4) 将混合物移入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应器中, 密封, 在烘箱中于 100 $^\circ\text{C}$ 下晶化 24 h; (5) 晶化结束后, 将结晶固体产物与母液分离, 用去离子水洗涤至中性; (6) 在 60 $^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h, 得到 Zr-MCM-41

收稿日期: 2006-04-05; 修回日期: 2006-08-07.

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 20376035), 山东省自然科学基金 (No. Y2002B04).

作者简介: 刘福胜, 男, 生于 1963 年, 教授, 博士. E-mail: 636390@public.qd.sd.cn.

中孔分子筛原粉; (7) 在马弗炉中 200 °C 下焙烧 2 h, 550 °C 下焙烧 6 h, 即得 Zr-MCM-41 中孔分子筛.

用 0.25 mol/L H_2SO_4 浸泡焙烧后的 Zr-MCM-41 约 30 min, 过滤, 于 60 °C 下干燥 12 h, 550 °C 下焙烧 3 h, 即得 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 中孔分子筛.

1.3 催化剂的表征

采用 XB-3 型 X 射线粉末衍射仪测定所制中孔分子筛的 XRD 谱. $\text{Cu K}\alpha$ 靶, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, 步宽 0.02° , 衍射速率 $2^\circ/\text{min}$, 衍射范围 $2\theta = 2^\circ \sim 10^\circ$. 采用 Nicolet 510P 型 FT-IR 红外光谱仪检测强酸基团与分子筛骨架的结合方式. 测试范围从 2000 ~ 700 cm^{-1} , 采用 KBr 压片, 1% 样品.

采用 Micrometics ASPA 2020 型自动吸附仪测定液氮温度下吸附氮的完整的吸脱附等温线, BET 法计算样品的比表面积, BJH 法计算孔径分布曲线.

采用 CHEMBET-3000 型 NH_3 等温吸附脱附仪 (美国 Quantachrome 公司) 检测分子筛催化剂样品的酸强度, 氨为吸附气, 检测电流 150 mA.

1.4 聚丙烯催化裂解反应

称取一定量的聚丙烯样品于裂解反应器中, 加入一定量的催化剂, 混合均匀. 通入氮气数分钟, 然后以 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至反应温度. 裂解所得到的混合气体经冷凝管冷凝, 部分冷凝为液体产物收集起来, 其余的以气体形式排出. 一定时间后结束反应, 分别称重计量液体产物和裂解残余物, 然后将样品重量减去残余物和液体产物重量即得气体产物重量, 并依此计算裂解反应转化率、液体产物和气体产物收率.

2 结果与讨论

2.1 分子筛催化剂的表征结果

图 1 为 $\text{Si}/\text{Zr} = 40$ 的 Zr-MCM-41 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 中孔分子筛的 XRD 谱图. 由图 1 可见, 所制备的 Zr-MCM-41 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 除了在 $2\theta = 2.3^\circ$ 左右均出现一个较强的 (100) 主衍射峰外, 在 (110) 和 (200) 晶面也有较弱的衍射峰, 这与文献^[7]所报道中孔分子筛的特征峰相符, 说明所合成的催化剂为中孔分子筛, 且其孔道具有良好的长程有序性. 从峰强度和峰宽来看, 两者相差不大, 表明 SO_4^{2-} 的引入并未对中孔结构造成显著影响.

图 2 为 $\text{Si}/\text{Zr} = 40$ 的 Zr-MCM-41 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 中孔分子筛的 FT-IR 谱图, 由图 2 可以看

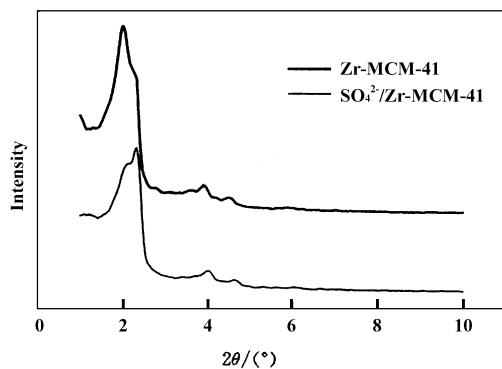


图 1 Zr-MCM-41 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 的 XRD 衍射图 ($\text{Si}/\text{Zr} = 40$)

Fig. 1 XRD patterns of Zr-MCM-41 and $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ ($\text{Si}/\text{Zr} = 40$)

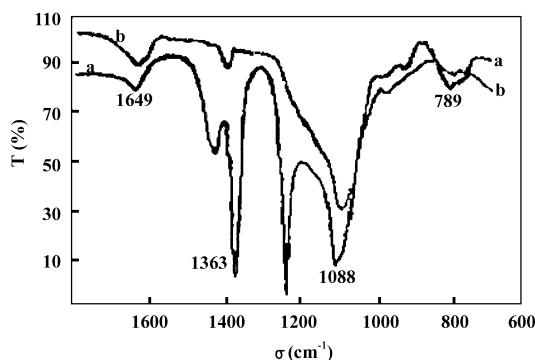


图 2 Zr-MCM-41 (b) 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ (a) 的 FT-IR 光谱 ($\text{Si}/\text{Zr} = 40$)

Fig. 2 FT-IR spectra of Zr-MCM-41 (b) and $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ (a) ($\text{Si}/\text{Zr} = 40$)

出, 两者的 FT-IR 谱图上在 1649 cm^{-1} 左右都有一吸收峰, 该峰为羟基吸收峰, 表明分子筛表面存在羟基. Si-O-Si 键的对称伸缩振动峰和反对称伸缩振动峰出现在 1088 cm^{-1} 和 789 cm^{-1} 左右^[8]. 在 SO_4^{2-} 促进的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸中, S=O 键的吸收峰一般出现在 1378 cm^{-1} 左右, 这是 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的 S=O 键特征吸收峰^[9-10]. 而在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 谱图中, S=O 键的吸收峰则出现在 1364 cm^{-1} 附近, 这种 S=O 键的吸收峰向低波数位移归因于 ZrO_2 与骨架 SiO_2 之间的相互作用^[11]. 另外, 两者在 960 cm^{-1} 附近都具有一较弱的吸收峰, 该峰归属于 Si-O-Zr 键的反对称伸缩振动^[12], 进一步证明锆进入了骨架.

图 3 和图 4 分别为 Zr-MCM-41 ($\text{Si}/\text{Zr} = 40$) 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ ($\text{Si}/\text{Zr} = 40$) 对 N_2 的吸附脱附等温曲线. 如图所示, 试样的等温吸附线均为 IV 型,

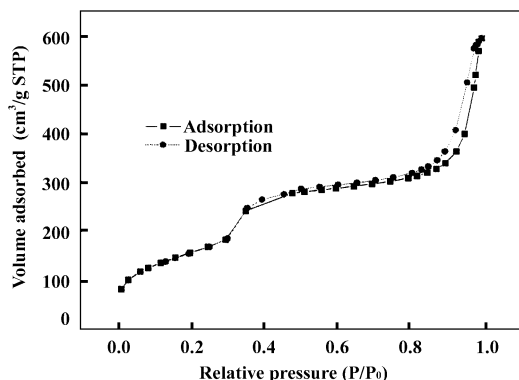


图3 Zr-MCM-41 (Si/Zr = 40) 吸附脱附曲线
Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms of Zr-MCM-41 (Si/Zr = 40)

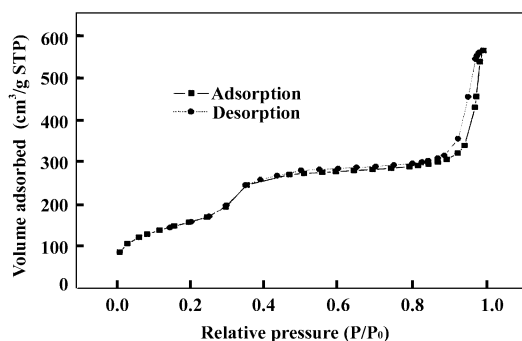


图4 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ (Si/Zr = 40) 吸附脱附曲线
Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ (Si/Zr = 40)

呈现出典型的中孔物质吸附曲线. 在相对压力 (P/P_0) 为 0.3 ~ 0.4 处, 因孔道内毛细管凝聚引起了滞后环. 在低压区吸附脱附两条曲线吻合得很好, 说明圆筒结构很开阔. 在高压区出现的滞后环比较窄小, 表明分子筛的孔道较规整. 图 5 为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 孔径分布曲线. 从图中可知, 所制得的分

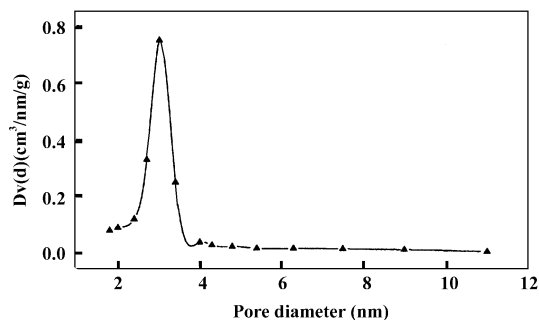


图5 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ (Si/Zr = 40) 孔径分布曲线
Fig. 5 Pore diameter distribution of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ (Si/Zr = 40)

子筛表现出孔径约为 3 nm 左右的狭窄孔径分布, 孔径分布较集中、大小均匀. 表 1 为样品的 BET、孔容和孔径数据. 从表中可以看出, Zr-MCM-41 的比表面积、孔容和孔径与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 相差不多, 进一步说明 SO_4^{2-} 的引入对中孔结构没有明显影响.

图 6 为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 和 Zr-MCM-41 分子筛的 NH_3 -TPD 谱图. 从图中可以看出, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-}$

表 1 Zr-MCM-41 (Si/Zr = 40) 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ (Si/Zr = 40) 的 BET 数据

Table 1 BET Data of Zr-MCM-41 (Si/Zr = 40) and $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ (Si/Zr = 40)

Sample	Zr-MCM-41	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$
<i>d</i> -Spacing value (nm)	3.94	3.80
Unit cell parameter (nm) *	4.55	4.39
BET (m^2/g)	577.26	576.74
BJH (a) D (nm)	2.79	2.72
BJH (a) V (cm^3/g)	0.22	0.21

* unit cell parameter (a_0) = $2d_{100}/3^{1/2}$

MCM-41 的峰面积明显大于 Zr-MCM-41, 表明 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 的酸量大大多于后者. 因此, SO_4^{2-} 引入后, 使 Zr-MCM-41 的催化裂解活性得到较大提高. 这与后面的催化裂解实验结果相一致.

2.2 分子筛催化剂对 PP 裂解的催化性能

图 7 为不同硅锆比 Zr-MCM-41 催化裂解 PP 的反应结果. 从图中可以看出, 随着分子筛中锆含量的增加, Zr-MCM-41 催化裂解 PP 的活性逐渐提高.

当 Si/Zr = 40 时, 转化率和液体产物收率均达到最大值, 分别为 39.7% 和 33.6%. 当锆含量增加到 Si/Zr = 20 时, 由于分子筛比表面积降低^[12], 表现出比 Si/Zr = 40 还要低的催化裂解活性.

图 8 为负载不同酸性基团对 Zr-MCM-41 (Si/Zr = 40) 催化裂解 PP 反应的影响. 从图中可知, 在所考察的几种负载型 Zr-MCM-41 中, 以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 的催化裂解效果最好, 转化率和液体产物

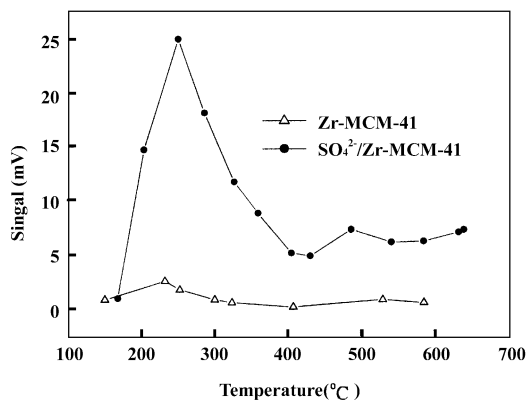


图6 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 和 Zr-MCM-41 的 NH_3 -TPD 谱 ($\text{Si}/\text{Zr} = 40$)

Fig. 6 NH_3 -TPD of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ and Zr-MCM-41 ($\text{Si}/\text{Zr} = 40$)

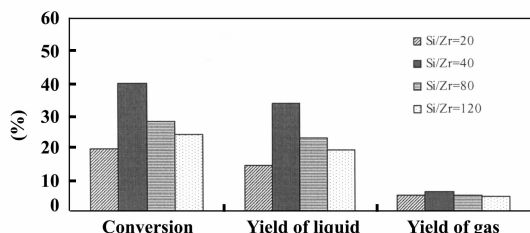


图7 不同硅锆比 Zr-MCM-41 催化裂解 PP 的反应结果
Fig. 7 Effect of different Si/Zr ratios on catalytic pyrolysis of PP over Zr-MCM-41

Reaction conditions: $\text{Zr-MCM-41}/\text{PP}$ (mass ratio) = 0.05; reaction temperature 400°C ; reaction time 50 min

表2 不同催化剂对 PP 裂解反应结果的影响

Table 2 Effect of different catalysts on results of catalytic pyrolysis of PP

Catalyst	Conversion (%)	Yield of liquid (%)	Yield of gas (%)	Liquid/Gas
Thermal pyrolysis	56.5	47.1	9.4	5.0
HZSM-5	91.6	50.6	41	1.2
Zr-MCM-41	59.2	48.4	10.8	4.5
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$	92.0	84.2	7.8	10.8

Reaction conditions: catalyst/PP (mass ratio) = 0.05; reaction temperature 380°C ; reaction time 2 h

子的 PP 难以进入孔道内, 因而反应主要发生在催化剂的外表面, 导致裂解产物中气体产物的收率较高^[4]. Zr-MCM-41 分子筛由于酸性较弱, 表现出较低的催化活性, 其裂解效果与热裂解相当. 当 Zr-MCM-41 负载 SO_4^{2-} 后, 由于其酸量得到明显增加, 导致较高的转化率和液体产物收率.

图9为 PP 在 HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 110$)、 Zr-MCM-41 ($\text{Si}/\text{Zr} = 40$)、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ ($\text{Si}/\text{Zr} = 40$) 三种催化剂上裂解所得液体产物的碳原子数分布图. 从图中可以看出, PP 在 Zr-MCM-41 上催化裂解时,

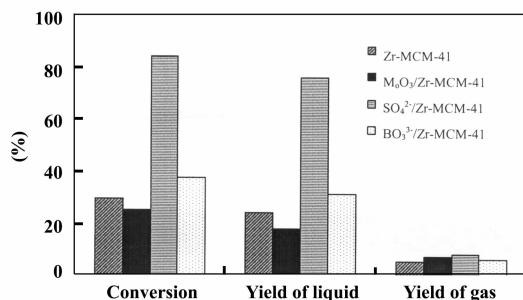


图8 负载不同强酸性基团的 Zr-MCM-41 催化裂解 PP 反应结果

Fig. 8 Effect of different strong acid group on catalytic pyrolysis of PP over Zr-MCM-41

Reaction conditions: catalyst/PP (mass ratio) = 0.02; reaction temperature 400°C ; reaction time 50 min

收率均达到最大值, 分别为 84.4% 和 76.4%. 从 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 和 Zr-MCM-41 分子筛的 NH_3 -TPD 谱图上可知, Zr-MCM-41 中引入 SO_4^{2-} 以后, 其酸量得到明显提高, 增强了其催化活性. $\text{BO}_3^{3-}/\text{Zr-MCM-41}$ 的催化裂解活性与 Zr-MCM-41 相比略有提高, 但 $\text{MoO}_3/\text{Zr-MCM-41}$ 的催化活性低于 Zr-MCM-41 .

表2为热裂解和 HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 110$)、 Zr-MCM-41 ($\text{Si}/\text{Zr} = 40$)、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ ($\text{Si}/\text{Zr} = 40$) 3种催化剂对 PP 裂解结果的比较. 从表中可以看出, 由于小孔分子筛 HZSM-5 的孔径较小, 大分

整个裂解产物碳原子分布较宽, 以长链的烃类为主, 对 C_{14} 以上的长链烃的选择性为 37%, C_8 以下的短链烃选择性仅为 6.4%. PP 在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 上催化裂解时, 由于其酸性较 Zr-MCM-41 有所增强, 液体产物的碳原子分布主要集中在 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{14}$ 之间, 其选择性高达 99%, C_{14} 以上的长链烃的选择性仅为 1% 左右. PP 在 HZSM-5 上裂解时, 液体产物碳数分布比较集中, 其中以 C_8 的烃类含量最高, 其选择性高达 43.5%, 整个裂解产物以轻质组

分为主, C_9 以下的烃选择性达到 85.8%。

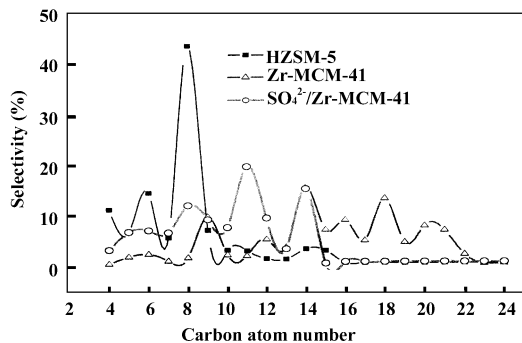


图9 PP在不同催化剂上裂解所得液体产物的碳原子数分布

Fig.9 Distribution of carbon atom number of liquid product obtained over different catalysts

Reaction conditions; catalyst/PP(mass ratio) = 0.05;
reaction temperature 400 °C; reaction time 2 h

3 结 论

采用水热合成法制备了 Zr-MCM-41 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 中孔分子筛。采用 XRD、FT-IR、 NH_3 -TPD 及氮气吸附脱附等技术对其结构和酸强度进行了表征。并将其用于催化聚丙烯的裂解反应, 结果表明 $\text{Si}/\text{Zr} = 40$ 的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 具有较好的催化裂解活性。在催化剂/PP(质量比) = 0.05、反应温度 380 °C、反应时间 2 h 的条件下, 裂解反应转化率大于 92%, 其中液体产物收率大于 84%。另外, 与热裂解以及 HZSM-5 为催化剂时 PP 的裂解反应结果相比, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 不仅具有较高的裂解转化率和液体产物收率, 而且其裂解所得的液体产物中 99% 的成分为 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{14}$ 之间的烃类, 说明

$\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 适宜于以制备液体燃料为目标的 PP 催化裂解反应。

参考文献:

- [1] Aguado J, Serrano D P, Solelo J L. *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2001, **40**(24): 5 696 ~ 5 704
- [2] Manos G, Garforth A, Dwyer J. *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2000, **39**(5): 1 198 ~ 1 202
- [3] Aguado J, Serrano D P, Escola J M. *Polym Degrad Stab.* [J], 2000, **69**: 11 ~ 16
- [4] Xie Cong-xia(解从霞), Liu Fu-sheng(刘福胜), Yu Shi-tao(于世涛), et al. *Modern Chemical Industry*(现代化工) [J], 2004, **24**(5): 19 ~ 22
- [5] Aguado J, Sotelo J L, Serrano D P, et al. *Energy & Fuels* [J], 1997, **11**(6): 1 225 ~ 1 231
- [6] Seddegi Z S, Budrthumal U, Al-Arfaj A A, et al. *Appl. Catal. A: General*[J], 2002, **225**: 167 ~ 176
- [7] Beck J C, Vartuli J C, Roth W J. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1992, **114**(27): 10 834 ~ 10 843
- [8] Ma Qian(马骞), Mao Xuo-feng(毛学峰), Wei Hong-guang(魏宏广). *J. Northwestern Normal University*(西北师范大学学报, 自然科学版) [J], 2003, **39**(4): 54 ~ 56
- [9] Song X M, Sayari A. *Catal. Rev. Sci. Eng.* [J], 1996, **38**: 329 ~ 335
- [10] Drago R S, Kob N. *J. Phys. Chem. B* [J], 1997, **101**(17): 3 360 ~ 3 364
- [11] Xia Q H, Hidajat K, Kawi S. *J. Catal.* [J], 2002, **205**: 318 ~ 331
- [12] Zhao Hui-xia(赵慧霞), Wang Xu-xu(王绪绪). *J. Fuzhou University*(福州大学学报, 自然科学版) [J], 2001, **29**(1): 86 ~ 89

Study on Catalytic Pyrolysis of Polypropene over $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$

LIU Fu-sheng¹, LEI Huo-xing¹, XIE Cong-xia^{1,2}, YU Shi-tao¹, XIE Fang-fei¹, GE Xiao-ping¹

(1. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: Mesoporous Zr-MCM-41 materials of different Si/Zr ratios were synthesized under hydrothermal conditions. Zr-MCM-41 material was impregnated in sulfuric acid to prepare $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$. The obtained materials were characterized by XRD, FT-IR, N_2 adsorption/desorption and NH_3 -TPD techniques. The acidity of Zr-MCM-41 was adjusted by changing the molar ratio of Si to Zr and supporting other acidic groups. The results showed that $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ of Si/Zr = 40 showed better catalytic activity when used as catalyst in the pyrolysis of polypropene(PP). Compared with the results obtained by thermal pyrolysis and by catalytic pyrolysis over HZSM-5 or Zr-MCM-41, higher pyrolysis conversion of PP and higher yield of liquid products were obtained using $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ as catalyst. It was showed that $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ was especially suitable for the pyrolysis of sterically hindered polymers such as PP.

Key words: Mesoporous molecular sieves; $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$; Catalytic pyrolysis; Polypropene