



王凯歌, 浙江大学能源工程学院研究员, 博士生导师, 国家海外高层次人才引进计划青年计划入选者, 浙江省特聘专家。其主要从事生物质等复杂含碳固体燃料的热解转化相关的工作, 先后承担国家重点研发计划项目、子课题、国家自然科学基金等科研项目, 发表 SCI 论文 60 余篇, 曾入选 ESI 高被引 3 篇, 总引用 4 000 余次, 应邀主编出版学术专著《生物质热解》1 本, 撰写专题图书章节 2 章, 并受邀担任中美基金委、科技部、教育部等的项目评审专家和《能源环境保护》《Frontiers in Energy》等多个国内外期刊的编委或青年编委。



移动扫码阅读

谢雯, 张祥琨, 赵志刚, 等. 基于热解的废塑料化学升级回收研究进展[J]. 能源环境保护, 2023, 37(3): 98-108.

XIE Wen, ZHANG Xiangkun, ZHAO Zhigang, et al. Progress of research on chemical upcycling of plastic waste based on pyrolysis[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(3): 98-108.

## 基于热解的废塑料化学升级回收研究进展

谢 雯, 张祥琨, 赵志刚, 李玉青, 王凯歌\*

(浙江大学 能源高效清洁利用全国重点实验室, 浙江 杭州 310027)

**摘要:** 全球每年塑料总产量高达 4 亿 t, 使用后的塑料近 80% 被直接填埋或倾倒在自然界中, 随之产生和释放的微塑料会对生态环境及人类健康带来巨大威胁, 如何高效环保地处理废塑料已成为当下国内外共同关注和研究的热点。在众多的废塑料处理方式中, 以热解为代表的化学回收技术可将高分子聚合物转变为小分子单体或低聚物等高值产品, 是目前废塑料回收技术研究的前沿领域。本文详细总结了废塑料快速热解、催化热解、氧化热解、加氢热解等不同热解技术的研究和产业化进展, 对目前废塑料热解研究和产业化面临的挑战和难题进行了讨论, 并展望了各种热解技术未来的发展方向, 以期在未来的研究中能够根据现有基础探索出更加高效、环保、经济的废塑料热解技术和方法, 从而满足不断增长的环保和可持续发展需求。

**关键词:** 废塑料; 快速热解; 催化热解; 氧化热解; 加氢热解; 化学升级回收

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2023)03-0098-11

### Progress of research on chemical upcycling of plastic waste based on pyrolysis

XIE Wen, ZHANG Xiangkun, ZHAO Zhigang, LI Yuqing, WANG Kaige\*

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** The total production of global plastics is up to 400 million tons per year. Nearly 80% of the used plastics are directly landfilled or dumped in the environment, leading to the generation and release of microplastics, which poses a great threat to both environment and human health. How to recycle plastic waste efficiently and environmentally has become a common concern worldwide. Among the plastic waste recycling methods, chemical recycling such as pyrolysis can realize the transformation from polymer to high-value products. This paper summarizes the research and industrialization progress of four different plastic waste pyrolysis technologies, namely fast pyrolysis, catalytic pyrolysis, oxidative pyrolysis and hydro-pyrolysis. The challenges faced by the pyrolysis of plastic waste is discussed and the future development direction of various pyrolysis technologies is also outlooked. It is expected that some more efficient, environmentally friendly, and economical technologies of plastic waste pyrolysis

收稿日期: 2023-04-14; 责任编辑: 蒋雯婷

DOI: 10.20078/j.eep.20230505

基金项目: 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作项目(2022YFE0135400)

作者简介: 谢 雯(2000—), 女, 湖南邵阳人, 硕士研究生, 主要从事有机固废污染控制与资源化利用工作。E-mail: 22160532@zju.edu.cn

通讯作者: 王凯歌(1986—), 男, 河南周口人, 研究员, 主要从事热解转化方面的研究工作。E-mail: kaigewang@zju.edu.cn

can be explored in the future, to meet the growing demand for environmental protection and sustainable development.

**Keywords:** Plastic waste; Fast pyrolysis; Catalytic pyrolysis; Oxidative pyrolysis; Hydro-pyrolysis; Chemical upcycling

## 0 引言

塑料是由乙烯、丙烯、苯乙烯等小分子单体聚合形成的高聚物,凭借其密度低、成本低、易加工、性能多样等诸多优势,成为了现代经济社会活动中最基本的材料之一<sup>[1]</sup>。目前全球的塑料产量约为4亿 t/a<sup>[2]</sup>,据预测到2030年全球塑料产量将超过7亿 t/a,塑料生产所消耗的石油量将占全球石油消耗总量的20%以上<sup>[3]</sup>。如果塑料生命周期继续按照目前的路线发展,预测2030年全球的温室气体排放总量将高达13.4亿 t/a,相当于近300个500 MW燃煤发电厂每年的碳排放总量<sup>[4]</sup>。此外,大多数塑料制品是一次性的,使用周期短但自然降解周期极长。据估计,全球约80%的废塑料被直接堆存到垃圾填埋场或丢入自然环境中<sup>[5]</sup>,随之产生和释放的微塑料对生态环境和人类健康构成了长期危害<sup>[6]</sup>。如何高效环保地处理废塑料已成为当下国内外共同关注和研究的热点。2021

年,《Science》将“我们如何更好地管理世界上的废塑料?”列为《125个科学问题:探索与发现》之一<sup>[7]</sup>。

废塑料进行回收再利用是缓解废塑料污染、降低温室气体排放、减少化石能源使用的有效途径<sup>[8]</sup>。目前,主要的废塑料回收方式有初级回收(闭环回收)、二级回收(机械回收)、三级回收(化学回收)、四级回收(能量回收)等<sup>[9-10]</sup>,如图1所示。其中,初级回收是将未经使用的聚合物挤压引入生产循环,生成类似产品的过程;二级回收则是对使用后的塑料进行机械加工、热加工等处理,将其转化为品质较低的二次塑料。初级回收和二级回收都采用机械加工的方式,回收后的塑料机械性能等指标会受到影响,因此这两种方式均被认为是降级回收(Downcycling)<sup>[8]</sup>。能量回收是指将废塑料作为热能和电力生产的原料加以利用,但在焚烧过程中可能伴随着如多环芳烃、呋喃、二噁英等挥发性有机化合物的产生,给环境及人体健康均会带来威胁<sup>[11]</sup>。

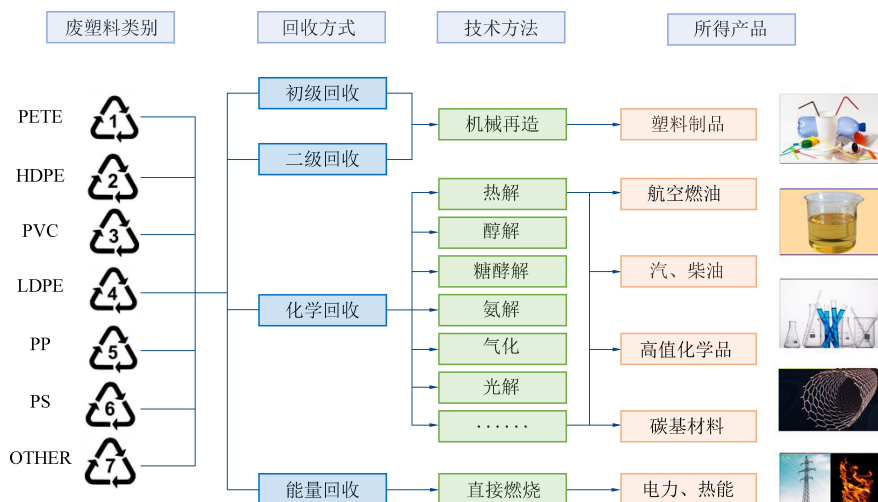


图1 废塑料回收利用方式

Fig. 1 Plastic waste recycling methods

废塑料的化学回收是指通过热化学、生化等手段将废塑料这一高聚物解聚为高品位燃料、化学品等小分子高值产物的过程<sup>[1,12]</sup>。目前,常用的化学回收方法有热解<sup>[13]</sup>、醇解<sup>[14]</sup>、糖醇解<sup>[15]</sup>、氨解<sup>[16]</sup>、气化<sup>[17]</sup>、光解<sup>[18]</sup>等。相比于主要利用废塑料燃烧过程中产生的热量的能量回收<sup>[11]</sup>,以及将废塑料转化为较低品质的二次塑料的机械回

收<sup>[19]</sup>,化学回收能够制备汽柴油、气体燃料(甲烷、氢气等)、活性炭等燃料和高值化学品,因此也被称为废塑料的化学升级回收(Chemical upcycling)。废塑料的化学升级回收极具发展前景,国际应用化学联合会更是将其列入“十项将改变世界的创新”之中。

在众多的废塑料化学回收方法中,热解是目

前国内外最为主要的转化方式。根据工艺的不同,热解又可分为快速热解(Fast pyrolysis)、催化热解(Catalytic pyrolysis)、氧化热解(Oxidative pyrolysis)、加氢热解(Hydro-pyrolysis)等。

本文详细总结了以上几种基于热解的废塑料化学回收方式的研究和产业化进展,对目前废塑料热解研究和产业化面临的挑战和难题进行了讨论,并展望了各种热解技术未来的发展方向,以期在未来的研究中能够根据现有的基础探索出更加高效、环保、经济的废塑料热解技术和方法,以满足不断增长的环保和可持续发展需求。

## 1 快速热解(Fast pyrolysis)

快速热解是在惰性气氛下以较高的温度

(500~650 ℃)将聚合物解聚为液体油、固体炭以及小分子气体等产物的过程<sup>[20]</sup>。废塑料的热解涉及 C—C 键的均裂及随之产生的自由基碎片重组等一系列复杂的化学反应<sup>[21]</sup>。由于组成单体的不同,不同种类废塑料的快速热解反应机理及主要产物会存在明显差异,如图 2 所示。

聚乙烯和聚丙烯的快速热解主要涉及自由基机制,液相产物以烷烃和烯烃为主<sup>[22]</sup>;聚氯乙烯的快速热解过程包括脱除 HCl、自由基反应、分子结构重组等多个过程,热解产物主要为 HCl、烷烃、芳香烃、焦炭等<sup>[23]</sup>;聚苯乙烯的快速热解机理也由自由基反应主导,产物主要为苯乙烯等<sup>[24]</sup>;聚对苯二甲酸乙二醇酯的快速热解反应遵循分子机制,主要为酯键的断裂,进而生成以醛类、酯类为主的小分子产物<sup>[25]</sup>。

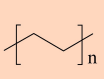
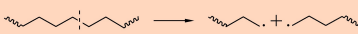
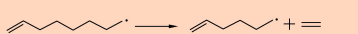


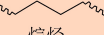
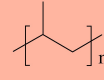



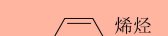
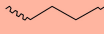
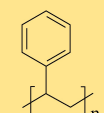
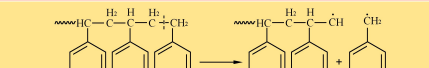
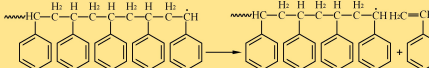
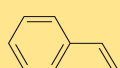
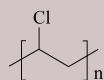
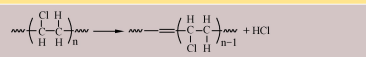
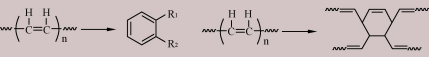


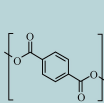
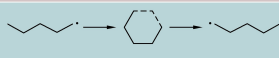
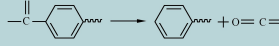

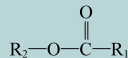
废塑料种类	典型反应类型	代表产物
 聚乙烯 PE	C—C均裂:  β-断裂: 	 二烯烃  烯烃  烷烃
 聚丙烯 PP	C—C均裂:  β-断裂: 	 二烯烃  烯烃  烷烃
 聚苯乙烯 PS	C—C均裂:  β-断裂: 	 苯乙烯
 聚氯乙烯 PVC	脱HCl:  分子内/间反应: 	HCl 氯化氢  芳香烃  烷烃
 聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET	分子内氢转移:  脱羧反应: 	 醛类  酯类

图 2 不同种类废塑料快速热解的典型反应及代表产物

Fig. 2 Typical reactions and representative products of fast pyrolysis of plastic waste

热解温度<sup>[26]</sup>、停留时间<sup>[27-28]</sup>、加热方式<sup>[29]</sup>等反应条件均会影响废塑料快速热解产物的组成及收率。研究表明,温度是影响废塑料热解产物分布及选择性的最为重要的因素。以聚烯烃的热解为例,在较低温度条件下,热解产物主要由长链烃组成的高粘度液体及蜡状固体。随着反应温度升高,除了高分子聚合物的裂解外,还伴随着一次热解产物的二次反应,最终产物中重质成分含量

减少,轻质烃类含量增加<sup>[12,30]</sup>。关于聚苯乙烯的一项研究发现,当热解温度从 400 ℃ 升高到 450 ℃ 时,产物中气相和液相产率升高,焦炭产率降低<sup>[31]</sup>。停留时间,即小分子产物在反应器中的平均停留时间,也会显著影响废塑料产物分布<sup>[19]</sup>。延长一次产物在热解反应器中的停留时间会促进其重整、裂化、再聚等二次反应的发生<sup>[32]</sup>。以由聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚对苯

二甲酸乙二醇酯等组成的废塑料快速热解反应为例,挥发分物质在反应器中的停留时间越长,一次产物的转化率越高,最终产物中轻质烃类和气体的产率越高<sup>[28]</sup>。为了提升废塑料热解目标产物的选择性,需要调控反应温度和停留时间等条件。

传统的快速热解一般通过外部加热的方式进行,这种由外向内的热传导作用机制不仅会增加能量传递损耗,还会导致热质传递过程受限。因此,采用合适的手段强化废塑料热解过程中的传热传质,对于开发高效低能耗的废塑料热解技术至关重要。与传统的电加热以及燃烧加热等方式使用外部温度场来加热原料不同,微波或者等离子体加热利用介质材料与微波或电磁场相互作用,将“外部加热”转变为“体加热”。微波热解是指将反应物通过微波辐射进行混合、加热和热解的过程。微波作用下,热量在原料的内部不断累积并扩散到外部,有利于挥发分的逸出,从而提高加热速率和原料转化效率。然而,塑料是微波透明材料,对微波的吸收能力较弱,需要在热解时加入碳基材料、碳化硅、金属粉末和金属氧化物等微波吸收材料来改善废塑料热解体系的吸波和传热效果<sup>[33-34]</sup>。总的来说,微波热解具有升温速度快、热解效率高等优点,但是微波热解对原料的要求较高,要求原料中的杂质和水分含量较低。等离子体也被用于废塑料的热解研究中,其主要利用电子、离子、激发分子及高能辐射来分解高分子聚合物<sup>[35]</sup>。热解过程中,废塑料颗粒与等离子体射流进行热交换,高聚物被加热分解后生成的碳颗粒经历剧烈传热后被快速气化,因此气相产物的选择性较高<sup>[36]</sup>。等离子体热解具有能量密度高、能源利用效率高、几乎可以处理所有类型废塑料等优势<sup>[37]</sup>。但是,等离子体发生装置的投入成

本高,占地面积大,且需要储存氧气、氢气等易燃易爆气体,存在较大的安全隐患<sup>[38]</sup>。

此外,不同种类塑料共热解过程中产生的自由基会相互作用,从而改变产物的组成与选择性。在自由基机制主导的废塑料热解过程中,较低温度下开始反应的废塑料产生的自由基会加速后续的热解反应。例如,聚苯乙烯产生的自由基可促进聚乙烯的热解<sup>[39]</sup>,因此在聚乙烯和聚苯乙烯共热解过程中,混合塑料热解的油产率较两种塑料单独热解会更高<sup>[32]</sup>。在聚丙烯、聚乙烯的共热解过程中,由于聚丙烯的热解反应温度(470~570℃)较聚乙烯(490~585℃)更低,其热解过程中产生的自由基会加速聚乙烯的热解<sup>[40-41]</sup>。然而,聚乙烯在链转移反应过程中会抑制聚丙烯自由基的自催化活性,从而抑制聚丙烯的热解。因此在聚丙烯/聚乙烯共热解中,聚乙烯比例越高,聚丙烯的转化率越低<sup>[42]</sup>。在未来的研究中,需要进一步探究塑料共热解的反应机制,以更好地理解不同种类塑料的相互作用,为有效回收利用废塑料提供更多的科学依据。

废塑料热解生成的C<sub>5</sub>~C<sub>20</sub>液体烃类产物(热解油)具有应用在陆地以及航空运输燃料的潜在价值。表1总结了不同种类废塑料热解油的性质,可以看出,聚烯烃、聚苯乙烯及混合塑料热解油的热值与石化柴油的热值近似。而聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚氯乙烯由于其原料结构中含有氧、氯等杂元素,热解生成的油相产物热值较低。虽然废塑料热解油在热值、闪点等方面展现了优异的性能,但相对石化柴油,其十六烷值等指标较低,这可能导致在燃烧过程中出现发动机噪音大、启动困难、燃烧不完全等问题。因此需要对废塑料快速热解油进一步提质改性,使其完全符合车用燃料的标准<sup>[43]</sup>。

表1 废塑料热解油与石化柴油性能指标对比<sup>[44]</sup>

Table 1 Performance index comparison between plastic waste pyrolysis oil and petrochemical diesel<sup>[44]</sup>

性质	柴油	塑料种类						
		聚对苯二甲酸乙二醇酯	高密度聚乙烯	低密度聚乙烯	聚氯乙烯	聚丙烯	聚苯乙烯	混合塑料
高位热值/(MJ·kg <sup>-1</sup> )	43.0	28.2	40.5	39.5	21.1	40.8	43.0	41.2~44.3
十六烷值	46.00~52.00	/	31.05	/	/	34.35	/	51.00
倾点温度/℃	6	/	24	26	/	-9	-30	/
闪点/℃	50~52	/	24~48	20~41	40	20~30	26.1~32	42~46

由于工艺简单、原料适应性强,废塑料的快速

热解技术在商业化方面的应用已初见端倪。美

国、日本等国家都开展了废塑料热解制取液体燃料的工艺研发和中试验证。例如,美国 Agilyx 公司设计出一款新颖的废塑料快速热解循环反应器,废塑料热解生成的轻质烃类产物被分离收集,而重质烃类产物被送入热解反应器进一步裂化生成目标轻质烃类,其位于俄勒冈州的废塑料热解中试装置处理量达  $10 \text{ t/a}$ <sup>[45]</sup>。美国的 Resynergi 公司开发了微波强化废塑料热解工艺,热解产物中高达 70%~75% 为柴油段烃类,15%~20% 为石脑油。据估算,相比于传统制取石化柴油,运用该工艺制备柴油可减少高达 60% 的温室气体排放量<sup>[46]</sup>。日本 APChem 公司开发了用于处理废塑料、多层包装、混合聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚氯乙烯等原料的快速热解技术,已处理了近 1.8 亿 kg 废塑料<sup>[47]</sup>。

## 2 催化热解 (Catalytic pyrolysis)

在废塑料快速热解过程中,C—C 键的无序断裂导致其产物体系复杂、选择性差,而且热解产物以不饱和烯烃为主,这导致其抗氧化性差、易缩聚,给后续的储存与使用带来了挑战,限制了废塑料快速热解技术的进一步发展<sup>[48-49]</sup>。在废塑料热解过程中加入合适的催化剂可起到降低反应温度和活化能、改善热解油品质的作用<sup>[50-51]</sup>。

目前,在废塑料催化热解中应用较为广泛的有分子筛催化剂(沸石等)、粘土、金属氧化物、碳基材料等不同类型的催化剂<sup>[52]</sup>。沸石作为研究最为普遍的分子筛催化剂之一,其主要成分为三维硅铝酸盐,在废塑料热解过程中表现出高活性和高稳定性<sup>[53]</sup>。影响沸石催化性能的主要因素有孔隙结构和酸性位点强度。催化剂中的孔隙结构会影响中间产物与催化剂表面酸性位点的结合程度,从而改变废塑料催化热解的产物分布及目标产物选择性<sup>[54]</sup>。例如,微孔结构有利于乙烯、丙烯等小分子气体产物形成<sup>[55]</sup>,而介孔结构的存在会提高大分子产物(如芳烃等)的选择性<sup>[56]</sup>。沸石催化剂的酸性由其硅铝比控制,改变材料中氧化铝的含量可改变催化剂的酸度<sup>[57]</sup>。硅铝比越低,催化剂的酸性越高,产物中轻烃等气体、油中芳烃的收率均会提升<sup>[58]</sup>。粘土是以高岭石、绿泥石等为主要成分的一种固体酸催化剂,其催化活性与酸分子的吸附能力及催化剂表面性质密切相关。相较沸石分子筛催化剂,粘土催化剂的酸性更为温和,反应过程中氢转移反应明显减少,反

应物中烯烃的产率更高,焦炭含量显著降低<sup>[59]</sup>。ZrO<sub>2</sub> 等金属氧化物在废塑料热解中也展现出优异的催化活性<sup>[60]</sup>。例如,低密度聚乙烯在硫酸化 ZrO<sub>2</sub> 催化下转化率可达 98%,气相和液相产物的产率分别为 59% 和 39%,但催化剂表面的积碳会导致其中毒失活,影响催化剂的再利用<sup>[61]</sup>。此外,活性炭和碳酸盐等含碳材料也是一种常见的催化剂。实验证明,活性炭对废塑料热解产物的分布及选择性影响很小<sup>[62]</sup>,由于具有良好的热稳定性,通常搭配 Pt、Pb 等金属形成负载型催化剂。例如,Pt/C 和 Pd/C 可促进废塑料的脱环反应及自由基裂解反应,还可以抑制含碳化合物的产生进一步提高催化剂的抗积碳性能<sup>[63]</sup>。MgCO<sub>3</sub>、CoCO<sub>3</sub> 和 CuCO<sub>3</sub> 等碳酸盐也具有良好的催化性能,在反应中碳酸盐会与塑料中的质子结合形成碳正离子链,进而促进  $\beta$ -断裂的发生从而生成小分子烷烃和烯烃<sup>[64]</sup>。然而碳酸盐在高温下易分解为氧化物和 CO<sub>2</sub>,造成催化剂的失活。

研究表明,废塑料快速热解产物具有分布较宽(C<sub>4</sub>~C<sub>40</sub>)、重质成分比重较高的特点,在废塑料热解过程中加入催化剂可显著改善以上问题。Ahmad 等<sup>[65]</sup>以聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯为原料,在固定床反应器中分别研究了其快速热解和在 HZSM-5 催化剂条件下的热解,发现快速热解条件下油/蜡产率高达 81%~97%,而催化剂条件下油/蜡产率降低至 41%~51%。Santella 等<sup>[66]</sup>研究了废旧电缆中塑料的快速热解及 HUSY/HZSM-5 催化热解,结果显示在催化剂存在的条件下,热解油组分质量及粘度更低,单芳烃浓度更高。

目前,国内外在废塑料催化热解技术的商业化应用方面也进行了初步探索。美国 Pyrowave 公司研发了一种主要针对聚苯乙烯废塑料的微波催化热解设备,在热解过程中加入含量为 0.5%~50%(质量分数)其专利催化剂可将聚苯乙烯解聚为苯乙烯单体,且其纯度可达合成聚苯乙烯要求纯度的 99.8%。据估算,每台设备每年可回收 1 000 t 聚苯乙烯废塑料,相比于从原油中生产苯乙烯,该技术可减少 82% 的温室气体排放及 73% 的能量消耗<sup>[67]</sup>。此外,加拿大的 GreenMantra 公司利用沸石或氧化铝等催化剂将聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯等废塑料转化为小分子单体,进而用于制造绝缘板、油墨等二次产品。据估算,该公司的布兰特福德工厂每年的废塑料回收量可达数千吨<sup>[68]</sup>。浙江科茂环境科技有限公司自主研发出

一种“低温低压催化裂解同步重整”技术,可将废塑料催化裂解和重整为烃类液体( $C_5 \sim C_{22}$ ),收率可达80%~90%,该公司每年的废塑料处理量可达4万t<sup>[69]</sup>。

### 3 氧化热解 (Oxidative pyrolysis/Auto-thermal pyrolysis)

废塑料的快速热解是一个吸热过程,需要外界持续提供能量。快速热解过程中传递的能量与反应器截面积有关,而影响化学速率的动力学因素与反应器体积有关。当反应器规模扩大时,为提高化学反应速率,需要提供更多的能量,而这种能量需求的增长速率远大于能量传递的增长速率,从而限制了废塑料快速热解工艺的商业化应用<sup>[70]</sup>。因此,当热解规模扩大时,如何实现能量的供需匹配是一个亟需解决的问题。已有研究发现,可通过控制热解氛围中氧气的浓度实现热解产物的部分氧化,从而为反应原位供热,在不显著影响热解油产率和品位的同时,减少热解过程中的外部能量输入<sup>[71]</sup>。氧气的加入使得热解过程中所需的能量可以实现自供给,因此该过程被称为氧化/自热热解,如图3所示。改变氧化热解过程中的反应条件(氧气浓度/当量比、催化剂等),产物分布及选择性会受到影响。

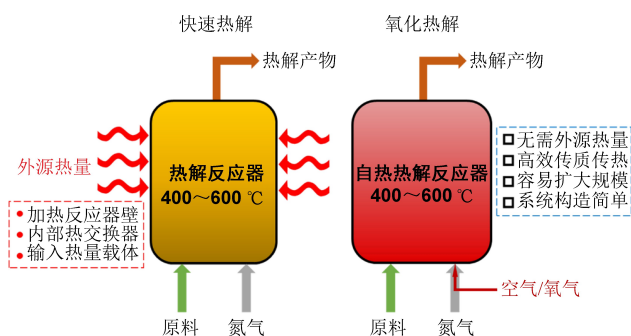


图3 快速热解与氧化热解的比较

Fig. 3 The characteristics of fast pyrolysis versus oxidative pyrolysis

氧化热解过程中,氧气浓度/当量比是一个重要影响因素。虽然目前关于废塑料这一复杂混合体系的氧化热解研究较少,但是已有一些关于生物质热解研究的文献指出,通过控制氧气当量比,可以在无外部持续供热的情况下实现热解,并且不会显著影响生物油的产率和品位。Li等<sup>[72]</sup>在含氧气氛下对桦树皮锯末进行快速热解,实验表明氧气当量比略高于0.05时反应器可以实现自供热至500~550℃。进一步的研究发现对于硫酸

盐木质素氧化热解,实现自供热至上述温度,氧气当量比仅需0.028~0.038<sup>[73]</sup>。Polin等<sup>[74]</sup>在流化床上对红橡木木屑热解时发现,在流化气中加入少量的氧气(当量比为0.1)可以使生物炭和轻质产物部分氧化以释放出足够的热量提供热解焓,从而实现热解的原位供热。此外,氧气浓度的变化可改变热解反应路径,控制合适的氧浓度可调控产物的定向生成。Zhao等<sup>[75]</sup>研究发现,由于原位放热反应及活性自由基的作用,稻草在含氧氛围下热解可以促进初级焦油中的大分子组分向酚类、芳烃类等更小组分转化,同时CO、CO<sub>2</sub>等气体产物的收率也明显增加。Kim等<sup>[76]</sup>在小型流化床上热解红樟树木屑的实验表明,在流化气中加入0.5%~8%(体积分数)的氧气可以在不影响生物油产率的情况下有效抑制有机酸和热解木质素的生成。但过高的氧气浓度会引起一次热解产物剧烈氧化,从而对最终产物的产率造成显著影响。Ma等<sup>[77]</sup>以环氧树脂为原料,分别在N<sub>2</sub>和空气氛围下进行固定床热解实验,空气条件下一次热解产物发生了明显的氧化反应,最终产物中油产率显著降低。废塑料作为常见的有机物,虽然具有和生物质相似的结构特征,但是生物质氧化热解的结论不能直接应用到废塑料热解中,今后仍需进一步明晰氧气浓度对废塑料氧化热解产物的作用机制。

此外,在氧化热解过程中加入催化剂,可在提高轻质产物选择性的同时改善催化剂的抗结焦性能。Sun等<sup>[78]</sup>探究了固定床反应器中聚苯乙烯的催化氧化热解,研究发现该条件下废塑料的热解过程不需要外部热源持续加热,并保证了催化剂的高活性,从而可连续操作且实现了聚乙烯单体的高选择性(约80%)。同时,氧气可与热解过程中生成的积碳及时反应,从而避免焦炭在催化剂孔隙中堆积导致其失活。此外,一项关于高密度聚乙烯在催化裂化催化剂下的氧化热解实验也表明,催化剂在氧化条件下的催化活性更高,这改善了热解产物的分布,使得重油馏分降低了46%,由轻烯烃组成的液相产物的产率明显提升<sup>[79]</sup>。

总体而言,在废塑料热解过程中引入氧气,可实现反应的原位供热,从而强化了反应体系内的热质传递,适当的氧气浓度可调控热解产物的分布。目前学界对废塑料氧化热解的研究涉猎较少,在今后的研究中需要探明废塑料氧化热解过程中氧气浓度、催化剂等反应条件对高品质热解油和高性能热解焦炭富集的调变规律。

#### 4 加氢热解 (Hydro-pyrolysis)

废塑料加氢热解是在外部氢源和催化剂的调控下选择性生成附加值更高的汽柴油、润滑油等

烃类产物的过程,如图 4 所示。氢的引入有效解决了快速热解过程中产生大量不饱和烃类和焦炭的问题,因此,加氢热解成为了近期废塑料化学升级回收的研究热点。

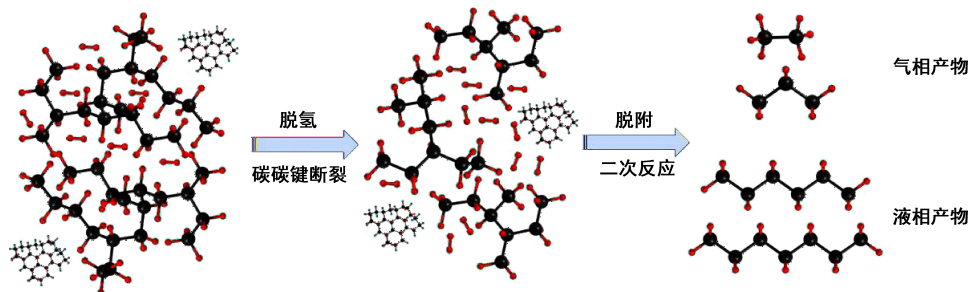


图 4 废塑料加氢热解机理

Fig. 4 Mechanism of hydro-pyrolysis of plastic waste

加氢热解通常使用的是由金属和酸性位点组成的双功能催化剂,其中金属活性中心可以促进氢气分子解离为活性氢原子,酸性位点的存在则有利于 C—C 键的断裂,二者共同作用将废塑料聚合物热解为稳定的小分子碳氢化合物<sup>[77]</sup>。相比于催化热解,加氢热解的温度更低,是解构塑料聚合物的一种更温和的方法。废塑料加氢热解催化剂可按活性金属类型分为贵金属催化剂和非贵金属催化剂。常见的贵金属催化剂有 Rh、Ru、Pt 等,它们因具有良好的加氢活性受到学界广泛关注。大连理工大学的陈霄教授团队探究了废聚烯烃在 Rh/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 催化剂、300 ℃、3 MPa 氢气条件下的热解,结果表明,在该条件下,聚烯烃发生了 C—C 断裂、骨架重排等反应从而实现了聚烯烃的异构化,反应可获得支链比例大的高价值液体产物<sup>[80]</sup>。Ru/C 也是一种常见的加氢热解催化剂,催化产物以轻质烃类为主。麻省理工大学的 Yuriy Román-Leshkov 教授团队报道了在 200~250 ℃、2~5 MPa 氢气、Ru/C 催化条件下的聚丙烯热解,产物中 C<sub>5</sub>~C<sub>32</sub> 范围内的线性和分支液态烷烃混合物的产率高于 68%<sup>[81]</sup>。Sánchez-Rivera 等<sup>[82]</sup>以聚乙烯为原料,对其在 225 ℃、2.2 MPa 氢气、质量分数为 5% Ru/C 催化剂作用下的加氢热解反应进行了探究,热解反应的主要产物为气态(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)和液态烷烃(C<sub>5</sub>~C<sub>30</sub>)。此外,Pt 基催化剂对废塑料加氢热解也具有良好的催化性能。美国特拉华大学刘斯宝大学团队采用了 Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 物理混合 HY 型分子筛催化剂对聚丙烯的加氢热解进行了研究,在 250 ℃、3 MPa 氢气条件下反应可获得高达 85% 的 C<sub>5</sub>~C<sub>12</sub> 的汽油段烃类产物<sup>[83]</sup>。综上所述,这些贵金属催化剂在废塑料加氢热解反应上展现

了优异的活性,但是贵金属的稀有性和高成本极大限制了其在废塑料加氢热解工艺中的大规模应用。

以 Ni、Cu、Fe、Co、W 等为代表的非贵金属具有良好的加氢活性且储量丰富,是极具潜力的贵金属催化剂替代品<sup>[84-85]</sup>。已有学者对非贵金属催化剂在甘油、糠醛、木质素等的催化热解、加氢热解等一系列反应中的应用进行了深入的研究。目前,虽然已有非贵金属用于废塑料加氢热解的探索研究,但其活性往往较差,催化效果不尽人意。日本东京大学的 Tomishige 团队发现单独的 Co 或者 Ni 基催化剂在 260 ℃、6 MPa 的氢气工况下对低密度聚乙烯的加氢热解活性极低,反应物的转化率不足 0.1%。与之相对比,Pt、Ru 等贵金属催化剂在相同工况下实现了低密度聚乙烯的完全转化<sup>[86]</sup>。华盛顿州立大学林鸿飞教授等的研究也表明,单独的 Cu、Fe 和 Ni 基催化剂在 220 ℃、3 MPa 氢气工况下对高密度聚乙烯的解聚几乎没有反应活性,而在相同条件下,Ru、Rh 等贵金属催化剂实现了聚乙烯的完全转化,这主要是因为非贵金属在低温下对 C—C 键的断裂活性较低<sup>[87]</sup>。为了提升非贵金属的催化活性,引入部分贵金属制备双金属催化剂是一种较为有效的策略。两种金属之间的协同作用使得双金属粒子表现出特殊的电子效应,从而可显著改变金属活性位点对反应物分子的吸附和活化特性,进而影响其催化活性和选择性。但是目前关于双金属催化剂的研究主要集中在生物质等自然高聚物的加氢反应中,其对废塑料加氢热解的催化效果及作用机理尚不明确。因此,在未来的研究中需要对双金属催化剂条件下的废塑料加氢热解进行深入探究,以期开发出更加廉价、高效的催化体系从而提

升废塑料加氢热解的经济可行性。

除了催化剂的影响,反应体系中的压力也是影响废塑料加氢热解产物分布的重要因素。增加反应体系中氢气的压力可提升催化剂表面活性氢的覆盖度,有利于中间产物的加氢饱和,促进热解产物从催化剂表面脱附,从而在加快反应速率的同时有效抑制过度解聚的发生和过多小分子气体的生成<sup>[88]</sup>。Pt 催化剂作用下甲酚的加氢热解研究显示氢气压力的升高增加了催化剂表面的氢覆盖度,从而加快了热解速率。正己烷、二十烷等烷烃在 Rh、Pt、Ru 等催化剂作用下的加氢热解反应显示随着氢气压力的增加,热解速率明显提升<sup>[89-90]</sup>。聚乙烯、聚丙烯等在 Ru 基催化剂上的解聚研究也表明,随着压力的升高,液体烃类产物的产率得到提升,而甲烷等气体烃类产物的生成受到了抑制<sup>[91]</sup>。由此可见,增加氢气压力能够改善废塑料加氢热解的反应活性以及目标液体烃类产物的选择性。然而过高的反应压力,不仅会导致设备成本的上升,也给废塑料加氢热解工艺的安全运行带来了隐患。早在二十世纪九十年代,德国 Veba Oil 在 Kohleol Anlage Bottrop 炼油厂处理废塑料时,就提出了加氢热解的方法。该方法将废塑料在高压(约 10 MPa)和约 400~450 °C 条件下进行加氢热解,可实现一次热解产物加氢饱和从而提高产物的稳定性。据估计,该工厂的废塑料年处理量可达 40 000 t,但由于缺乏经济及安全方面的优势,已在 1999 年停止使用该方法<sup>[92]</sup>。综上,废塑料的加氢热解可生成附加值更高的产物,但是反应过程需要保持高压,设备投资和能源消耗较大,且存在安全隐患。因此,加氢热解技术还需要进一步研究和改进,以提高其处理效率和安全性能。

## 5 总结与展望

本文总结了快速热解、催化热解、氧化热解、加氢热解等多种基于热解的废塑料化学回收技术的研究及产业化现状。废塑料的催化热解和加氢热解两种方式均在催化剂的调控作用下,选择性地解聚生成附加值更高的汽柴油、润滑油等烃类产物。然而,催化剂种类繁多,同一种催化剂对不同种类塑料解聚行为的影响也不尽相同,还需针对不同催化体系下的废塑料热解行为进行系统研究。同时目前的研究多以单一类型废塑料为研究对象,有必要进一步针对真实混合废塑料尤其是

含氯含氟废塑料的热解行为开展深入研究,构建更为完整的废塑料热解理论和技术基础。

此外,废塑料的商业化应用层面仍面临以下问题:废塑料分布分散,持续、稳定获得废塑料是一个挑战;塑料在生产过程中加入的添加剂等物质使其变得多样化和复杂化,不同种类塑料难以进行有效的分离和分类;废塑料热解过程中生成的挥发性有机化合物对人体及环境都会存在威胁,热解后的灰渣及焦油也需要合理处置;塑料往往与纸类、金属、碳纤维等物质混合成复合材料,其中塑料的分离、处理和回收难度大。综上,在今后的研究中亟需进一步开发更加高效、廉价的催化剂,并探究各类催化剂对不同种类废塑料热解产物的调变规律,以便更好地推广废塑料基于热解的化学升级回收技术的应用。在商业化应用层面,需要解决废塑料分布广、分类难的问题,从而提高废塑料的回收利用效率。

## 参考文献 (References):

- [1] JEHANNO C, ALTY J W, ROOSEN M, et al. Critical advances and future opportunities in upcycling commodity polymers[J]. *Nature*, 2022, 603(7903): 803-814.
- [2] Plastic production worldwide 2021 | Statista[EB/OL]. (2022-12-01)[2023-03-16]. <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>.
- [3] 推动中国塑料循环经济发展实现“双碳”目标与塑料污染治理的双赢[EB/OL]. (2022-9-20)[2023-04-06]. <http://www.sdgc-china.net/NewsList/info.aspx?itemid=68108>.
- [4] 塑料的一生如何加剧气候变化\_排放[EB/OL]. (2020-5-25)[2023-04-14]. [https://www.sohu.com/a/www.sohu.com/a/397631039\\_100235747](https://www.sohu.com/a/www.sohu.com/a/397631039_100235747).
- [5] GEYER R, JAMBECK J R, LAW K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. *Science Advances*, 2017, 3(7): e1700782.
- [6] KOELMANS A A, REDONDO HASSELERHARM P E, NOR N H M, et al. Risk assessment of microplastic particles[J]. *Nature Reviews Materials*, 2022, 7(2): 138-152.
- [7] 125 questions: Exploration and discovery | Science | AAAS[EB/OL]. (2021-5-14)[2023-04-04]. <https://www.science.org/content/resource/125-questions-exploration-and-discovery>.
- [8] ELLIS L D, RORRER N A, SULLIVAN K P, et al. Chemical and biological catalysis for plastics recycling and upcycling[J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4(7): 539-556.
- [9] SINGH N, HUI D, SINGH R, et al. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 115: 409-422.
- [10] THIOUNN T, SMITH R C. Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste[J]. *Journal of Polymer*

- Science, 2020, 58(10): 1347–1364.
- [11] DOGU O, PELUCCHI M, VAN DE VIJVER R, et al. The chemistry of chemical recycling of solid plastic waste via pyrolysis and gasification; State-of-the-art, challenges, and future directions[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2021, 84: 100901.
- [12] RAHIMI A, GARCÍA J M. Chemical recycling of waste plastics for new materials production[J]. Nature Reviews Chemistry, 2017, 1(6): 0046.
- [13] AMINU I, NAHIL M A, WILLIAMS P T. Hydrogen from waste plastics by two-stage pyrolysis/low-temperature plasma catalytic processing [J]. Energy & Fuels, 2020, 34(9): 11679–11689.
- [14] EANG C, NIM B, OPAPRAKASIT M, et al. Polyester-based polyurethanes derived from alcoholysis of polylactide as toughening agents for blends with shape-memory properties[J]. RSC Advances, 2022, 12(54): 35328–35340.
- [15] WANG T, SHEN C, YU G, et al. Fabrication of magnetic bimetallic Co–Zn based zeolitic imidazolate frameworks composites as catalyst of glycolysis of mixed plastic [J]. Fuel, 2021, 304: 121397.
- [16] STUYCK W, JANSSENS K, DENAYER M, et al. A sustainable way of recycling polyamides: Dissolution and ammonolysis of polyamides to diamines and diamides using ammonia and biosourced glycerol [J]. Green Chemistry, 2022, 24(18): 6923–6930.
- [17] SALAUDEEN S A, ARKU P, DUTTA A. Plastics to energy [M]. New York: William Andrew Publishing, 2019.
- [18] BHATTACHARJEE S, RAHAMAN M, ANDREI V, et al. Photoelectrochemical CO<sub>2</sub>-to-fuel conversion with simultaneous plastic reforming[J]. Nature Synthesis, 2023, 2(2): 182–192.
- [19] ANUAR SHARUDDIN S D, ABNISA F, WAN DAUD W M A, et al. A review on pyrolysis of plastic wastes[J]. Energy Conversion and Management, 2016, 115: 308–326.
- [20] ABBAS ABADI M S, UREEL Y, ESCHENBACHER A, et al. Challenges and opportunities of light olefin production via thermal and catalytic pyrolysis of end-of-life polyolefins: Towards full recyclability[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2023, 96: 101046.
- [21] WALL L A, MADORSKY S L, BROWN D W, et al. The depolymerization of polymethylene and polyethylene[J]. Journal of the American Chemical Society, 1954, 76(13): 3430–3437.
- [22] ZHAO D, WANG X, MILLER J B, et al. The chemistry and kinetics of polyethylene pyrolysis: A process to produce fuels and chemicals [J]. ChemSusChem, 2020, 13(7): 1764–1774.
- [23] YANBORISOV V M, BORISEVICH S S. Quantum-chemical modeling of the mechanism of autocatalytic dehydrochlorination of PVC[J]. Theoretical and Experimental Chemistry, 2005, 41(6): 352–358.
- [24] GUYOT A. Recent developments in the thermal degradation of polystyrene: A review[J]. Polymer Degradation and Stability, 1986, 15(3): 219–235.
- [25] BUXBAUM L H. The degradation of poly(ethylene terephthalate) [J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1968, 7(3): 182–190.
- [26] LÓPEZ A, DE MARCO I, CABALLERO B M, et al. Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 173(1): 62–71.
- [27] DAI L, ZHOU N, LV Y, et al. Pyrolysis technology for plastic waste recycling: A state-of-the-art review [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2022, 93: 101021.
- [28] SINGH R K, RUJ B. Time and temperature depended fuel gas generation from pyrolysis of real world municipal plastic waste [J]. Fuel, 2016, 174: 164–171.
- [29] PUTRA P H M, ROZALI S, PATAH M F A, et al. A review of microwave pyrolysis as a sustainable plastic waste management technique[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 303: 114240.
- [30] HARUSSANI M M, SAPUAN S M, RASHID U, et al. Pyrolysis of polypropylene plastic waste into carbonaceous char: Priority of plastic waste management amidst COVID-19 pandemic [J]. Science of the Total Environment, 2022, 803: 149911.
- [31] MIANDAD R, NIZAMI A S, REHAN M, et al. Influence of temperature and reaction time on the conversion of polystyrene waste to pyrolysis liquid oil [J]. Waste Management, 2016, 58: 250–259.
- [32] ONWUDILI J A, INSURA N, WILLIAMS P T. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 86(2): 293–303.
- [33] MENÉNDEZ J A, ARENILLAS A, FIDALGO B, et al. Microwave heating processes involving carbon materials [J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(1): 1–8.
- [34] ZHANG Y, CUI Y, LIU S, et al. Fast microwave-assisted pyrolysis of wastes for biofuels production: A review[J]. Biore-source Technology, 2020, 297: 122480.
- [35] CHEN G, TU X, HOMM G, et al. Plasma pyrolysis for a sustainable hydrogen economy [J]. Nature Reviews Materials, 2022, 7(5): 333–334.
- [36] TANG L, HUANG H, HAO H, et al. Development of plasma pyrolysis/gasification systems for energy efficient and environmentally sound waste disposal [J]. Journal of Electrostatics, 2013, 71(5): 839–847.
- [37] BHATT K P, PATEL S, UPADHYAY D S, et al. A critical review on solid waste treatment using plasma pyrolysis technology[J]. Chemical Engineering and Processing – Process Intensification, 2022, 177: 108989.
- [38] DHARMARAJ S, ASHOKKUMAR V, PANDIYAN R, et al. Pyrolysis: An effective technique for degradation of COVID-19 medical wastes[J]. Chemosphere, 2021, 275: 130092.
- [39] KIRAN CILIZ N, EKINCI E, SNAPE C E. Pyrolysis of virgin

- and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene[J]. *Waste Management*, 2004, 24(2): 173–181.
- [40] JIN Z, YIN L, CHEN D, et al. Co-pyrolysis characteristics of typical components of waste plastics in a falling film pyrolysis reactor[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26(10): 2176–2184.
- [41] 刘义彬, 马晓波, 陈德珍, 等. 废塑料典型组分共热解特性及动力学分析[J]. *中国电机工程学报*, 2010(23): 56–61.
- LIU Yibin, MA Xiaobo, CHEN Dezhen, et al. Copyrolysis characteristics and kinetic analysis of typical constituents of plastic wastes[J]. *Proceedings of the Chinese Society of Electrical Engineering*, 2010, 30(23): 56–61.
- [42] ALBANO C, DE FREITAS E. Thermogravimetric evaluation of the kinetics of decomposition of polyolefin blends[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 61(2): 289–295.
- [43] MANGESH V L, PADMANABHAN S, TAMIZHDURAI P, et al. Experimental investigation to identify the type of waste plastic pyrolysis oil suitable for conversion to diesel engine fuel[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 246: 119066.
- [44] JAHIRUL M I, RASUL M G, SCHALLER D, et al. Transport fuel from waste plastics pyrolysis: A review on technologies, challenges and opportunities[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 258: 115451.
- [45] HOWARD M. TruStyrenyx | Agilyx [EB/OL]. (2022-08-25) [2023-03-20]. <https://www.agilyx.com/trustyrenyx/>.
- [46] This Rohnert Park company wants microwaved plastics to power your truck fleet [EB/OL]. (2022-07-28) [2023-03-20]. <https://www.pressdemocrat.com/article/north-bay/rohnert-park-company-wants-microwaved-plastics-to-power-your-truck-fleet/>.
- [47] APChem. APChem celebrates grant of third patent in pyrolysis and pyrolysis oil purification [EB/OL]. (2023-03-15) [2023-05-04]. <https://www.apchemi.com/post/apchemi-celebrates-grant-of-third-patent-in-pyrolysis-and-pyrolysis-oil-purification>.
- [48] QURESHI M S, OASMAA A, PIHKOLA H, et al. Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 152: 104804.
- [49] AL SALEM S M, YANG Y, WANG J, et al. Pyro-oil and wax recovery from reclaimed plastic waste in a continuous auger pyrolysis reactor[J]. *Energies*, 2020, 13(8): 2040.
- [50] DEL REMEDIO HERNÁNDEZ M, GARCÍA Á N, MARCILLA A. Catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor for recovery of fuel-like hydrocarbons[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 78(2): 272–281.
- [51] PENG Y, WANG Y, KE L, et al. A review on catalytic pyrolysis of plastic wastes to high-value products[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 254: 115243.
- [52] PATTIYA A. Direct thermochemical liquefaction for energy applications[M]. Amsterdam: Elsevier, 2018.
- [53] CARMO N, AFONSO D, SANTOS E, et al. Coprocessing of waste plastic and hydrocarbons over MFI (HZSM-5) [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2016, 48(6): 329–336.
- [54] LÓPEZ A, DE MARCO I, CABALLERO B M, et al. Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and red mud[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 104(3–4): 211–219.
- [55] AGUADO J, SERRANO D P, ESCOLA J M, et al. Catalytic conversion of polyolefins into fuels over zeolite beta [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 69(1): 11–16.
- [56] MUNIR D, AMER H, ASLAM R, et al. Composite zeolite beta catalysts for catalytic hydrocracking of plastic waste to liquid fuels[J]. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 2020, 9: 1–13.
- [57] OHKITA H, NISHIYAMA R, TOCHIHARA Y, et al. Acid properties of silica-alumina catalysts and catalytic degradation of polyethylene[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1993, 32(12): 3112–3116.
- [58] XUE Y, JOHNSTON P, BAI X. Effect of catalyst contact mode and gas atmosphere during catalytic pyrolysis of waste plastics[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 142: 441–451.
- [59] MANOS G, YUSOF I Y, PAPAYANNAKOS N, et al. Catalytic cracking of polyethylene over clay catalysts. Comparison with an ultrastable Y zeolite [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(10): 2220–2225.
- [60] SIDDIQUI M N, ANTONAKOU E V, REDHWI H H, et al. Kinetic analysis of thermal and catalytic degradation of polymers found in waste electric and electronic equipment[J]. *Thermochimica Acta*, 2019, 675: 69–76.
- [61] ALMUSTAPHA M N, FAROOQ M, MOHAMMED M L, et al. Modification of acidic and textural properties of a sulphated zirconia catalyst for efficient conversion of high-density polyethylene into liquid fuel[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(1): 55–65.
- [62] SUN K, HUANG Q, MENG X, et al. Catalytic pyrolysis of waste polyethylene into aromatics by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Activated carbon [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(9): 9772–9781.
- [63] KIM S, PARK C, LEE J. Reduction of polycyclic compounds and biphenyls generated by pyrolysis of industrial plastic waste by using supported metal catalysts: A case study of polyethylene terephthalate treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392: 122464.
- [64] KUNWAR B, MOSER B R, CHANDRASEKARAN S R, et al. Catalytic and thermal depolymerization of low value post-consumer high density polyethylene plastic[J]. *Energy*, 2016, 111: 884–892.
- [65] AHMAD I, KHAN M I, KHAN H, et al. Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products[J]. *International Journal of Green Energy*, 2015, 12(7): 663–671.
- [66] SANTELLA C, CAFIERO L, DE ANGELIS D, et al. Thermal and catalytic pyrolysis of a mixture of plastics from small waste

- electrical and electronic equipment (WEEE) [J]. Waste Management, 2016, 54: 143–152.
- [67] PYROWAVE. Pyrowave successfully demonstrates the carbon footprint reduction of it's michelin plastic recycling project in France – News – Blog [EB/OL]. (2023–4–16) [2023–04–20]. <https://www.pyrowave.com/en/blog/news/pyrowave-successfully-demonstrates-the-carbon-footprint-reduction-of-its-michelin-plastic-recycling-project-in-france>.
- [68] WEBER D. GreenMantra 通过化学回收打造新的塑料市场 – GreenMantra Technologies [EB/OL]. (2021–02–22) [2023–04–10]. <https://greenmantra.com/greenmantra-forges-new-plastics-markets-via-chemical-recycling/>.
- [69] COMY Oil. 废塑料制热解油——科茂废塑料化学循环 [EB/OL]. [2023–04–19]. <https://www.comyplastic.com/comy-oil.html>.
- [70] BROWN R C. Process intensification through directly coupled autothermal operation of chemical reactors[J]. Joule, 2020, 4 (11): 2268–2289.
- [71] PETERSON C A, LINDSTROM J K, POLIN J P, et al. Oxidation of phenolic compounds during autothermal pyrolysis of lignocellulose[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2020, 149: 104853.
- [72] LI D, BERRUTI F, BRIENS C. Autothermal fast pyrolysis of birch bark with partial oxidation in a fluidized bed reactor[J]. Fuel, 2014, 121: 27–38.
- [73] LI D, BRIENS C, BERRUTI F. Oxidative pyrolysis of kraft lignin in a bubbling fluidized bed reactor with air[J]. Biomass and Bioenergy, 2015, 76: 96–107.
- [74] POLIN J P, CARR H D, WHITMER L E, et al. Conventional and autothermal pyrolysis of corn stover: Overcoming the processing challenges of high – ash agricultural residues [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019, 143: 104679.
- [75] ZHAO S, ZHANG Y, SU Y. Experimental investigation of rice straw oxidative pyrolysis process in a hot-rod reactor[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019, 142: 104646.
- [76] KIM K H, BAI X, ROVER M, et al. The effect of low-concentration oxygen in sweep gas during pyrolysis of red oak using a fluidized bed reactor[J]. Fuel, 2014, 124: 49–56.
- [77] SAAB R, POLYCHRONOPOULOU K, ZHENG L, et al. Synthesis and performance evaluation of hydrocracking catalysts: A review[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020, 89: 83–103.
- [78] SUN H, ROSENTHAL C, SCHMIDT L D. Oxidative pyrolysis of polystyrene into styrene monomers in an autothermal fixed-bed catalytic reactor[J]. ChemSusChem, 2012, 5(10): 1883–1887.
- [79] OROZCO HERNÁNDEZ S, LÓPEZ ZABALBEITIA G, SUÁREZ CARDONA M A, et al. Oxidative fast pyrolysis of high-density polyethylene on a spent fluid catalytic cracking catalyst in a fountain confined conical spouted bed reactor[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(48): 15791–15801.
- [80] DU B, CHEN X, LING Y, et al. Hydrogenolysis - isomerization of waste polyolefin plastics to multibranched liquid alkanes [J]. ChemSusChem, 2023, 16(3): 2022–2035.
- [81] RORRER J E, TROYANO VALLS C, BECKHAM G T, et al. Hydrogenolysis of polypropylene and mixed polyolefin plastic waste over Ru/C to produce liquid alkanes [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(35): 11661–11666.
- [82] SÁNCHEZ RIVERA K L, HUBER G W. Catalytic hydrogenolysis of polyolefins into alkanes [J]. ACS Central Science, 2021, 7(1): 17–19.
- [83] KOTS P A, LIU S, VANCE B C, et al. Polypropylene plastic waste conversion to lubricants over Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(13): 8104–8115.
- [84] ALEJANDRO MARTÍN S, PUENTES B, VALLEJO F. Study of operational parameters on co-hydrolysis of chilean oak and polyethylene: Synergistic effect and mechanistic approach [J/OL]. SSRN, 2022: 4251449 [2023–04–10]. [https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract\\_id=4251449](https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=4251449).
- [85] WANG J, JIANG J, ZHANG Z, et al. Converting polyisoprene rubbers into bio-jet fuels via a cascade hydrolysis and vapor-phase hydrogenation process [J]. Energy Conversion and Management, 2022, 270: 116250.
- [86] NAKAJI Y, TAMURA M, MIYAOKA S, et al. Low-temperature catalytic upgrading of waste polyolefinic plastics into liquid fuels and waxes [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 285: 119805.
- [87] JIA C, XIE S, ZHANG W, et al. Deconstruction of high-density polyethylene into liquid hydrocarbon fuels and lubricants by hydrogenolysis over Ru catalyst[J]. Chem Catalysis, 2021, 1(2): 437–455.
- [88] PENG X, CHENG K, KANG J, et al. Impact of hydrogenolysis on the selectivity of the fischer – tropch synthesis: Diesel fuel production over mesoporous zeolite – Y – supported cobalt nanoparticles[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(15): 4553–4556.
- [89] FLAHERTY D W, HIBBITTS D D, IGLESIA E. Metal-catalyzed C—C bond cleavage in alkanes: Effects of methyl substitution on transition-state structures and stability[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(27): 9664–9676.
- [90] LI Y, LIU Z, CROSSLEY S P, et al. Effect of hydrogen coverage on hydrogenation of o-cresol on Pt(111) [J]. Applied Surface Science, 2018, 443: 575–580.
- [91] RORRER J E, BECKHAM G T, ROMÁN LESHKOV Y. Conversion of polyolefin waste to liquid alkanes with Ru-based catalysts under mild conditions[J]. JACS Au, 2021, 1(1): 8–12.
- [92] NOTO A. Veba Oil Bottrop Germany – Feedstock recycling [EB/OL]. (2023–01–27) [2023–03–20]. <https://www.benefits-of-recycling.com/plastics/veba-oil-bottrop-germany.html>.