

# 废塑料定向解聚制高品质液体燃料研究进展

李欣泽, 骆治成\*, 肖睿\*

(东南大学能源与环境学院能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 江苏南京 210096)

**摘要:** 随着塑料污染问题的日益加剧, 废塑料的回收和再利用已成为全球关注的热点。将废塑料转化为高品质的液体燃料, 对于实现碳资源循环利用、减少对化石燃料的依赖具有重要意义, 尤其在中国实现“碳达峰”和“碳中和”目标的背景下。综述了废塑料转化为液体燃料的技术, 重点分析了催化热解、微波热解和光催化解聚的最新进展。探讨了关键参数对产物选择性的影响, 并比较了3种技术在调控液体产物方面的共性与差异: 催化热解依赖催化剂特性, 微波热解利用热效应和非热效应, 光催化解聚则利用光能激活催化剂。这些技术为实现塑料的高值化利用提供了多种途径。同时, 还探讨了废塑料定向解聚技术在液体燃料生产中面临的挑战和机遇, 并对其未来发展趋势进行了前瞻性展望。

**关键词:** 废塑料; 高附加值利用; 液体燃料; 催化热解; 微波热解; 光催化解聚

中图分类号: X705

文献标识码: A

## Research progress on selective depolymerization of waste plastics to high-quality liquid fuels

LI Xinze, LUO Zhicheng\*, XIAO Rui\*

(Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

**Abstract:** As the plastic pollution problem intensifies, the recycling and reuse of waste plastics have become global concerns. Converting waste plastics into high-quality liquid fuels is significant for carbon resource recycling and reducing dependence on fossil fuels, especially in the context of China's goals to achieve "carbon peak" and "carbon neutrality". This review summarizes the technologies for converting waste plastics into liquid fuels, with a focus on the latest advances in catalytic pyrolysis, microwave pyrolysis, and photocatalytic depolymerization. The article explores how key parameters affect product selectivity and compares the commonalities and differences among the three technologies in regulating liquid products: Catalytic pyrolysis relies on catalyst properties, microwave pyrolysis utilizes thermal and non-thermal effects, and photocatalytic depolymerization uses light energy to activate catalysts. These technologies provide multiple pathways for the high-value utilization of plastics. Additionally, the article discusses the challenges and opportunities faced by targeted depolymerization technologies for waste plastics in liquid fuel production and provides a forward-looking perspective on future development trends.

**Keywords:** Plastic waste; High value-added utilization; Liquid fuel; Catalytic pyrolysis; Microwave pyrolysis; Photocatalysis depolymerization

收稿日期: 2024-11-06

修回日期: 2024-11-20

接受日期: 2024-11-25

DOI: 10.20078/j.eep.20241106

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52206236); 国家自然科学基金联合基金(U23A2090); 江苏省自然科学基金(BK20220837); 中央高校基本科研业务费专项(3203002211A1, 2242024k30025)

作者简介: 李欣泽(1999—), 男, 辽宁鞍山人, 博士研究生, 主要研究方向为固体废物的处理与利用等。E-mail: lxz1024aaa@163.com

通讯作者: 骆治成(1989—), 男, 湖北黄冈人, 教授, 主要研究方向为塑料和生物质资源化利用等。E-mail: zluo@seu.edu.cn

肖睿(1971—), 男, 湖北监利人, 教授, 主要研究方向为生物质能利用研究等。E-mail: ruixiao@seu.edu.cn

## 0 引言

随着全球人口的持续增长和经济的快速发展,塑料的年产量呈现爆炸性增长,从1950年的180万t激增至2022年的近4亿t,且上升趋势仍在持续。然而,塑料的化学性质稳定导致其难以自然降解,从而产生了大量的废塑料。据估计,2022年我国产生的废弃塑料总量达到了6300万t<sup>[1]</sup>,其中,回收量占比约为30%,其余大部分通过填埋、焚烧或直接废弃方式处理,占比分别为32%、31%和7%。填埋处理的废塑料分解产生的微塑料颗粒会被动物吸收,并通过食物链进入人体,最终对生态系统和人类健康构成潜在威胁。因此,开发高效回收利用废塑料技术对于实现环境保护与资源循环利用具有重要意义。近年来,化学回收途径日益受到重视,其核心目标是将废塑料转化为一系列高附加值产品,包括燃料油、化工原料以及高价值的新型材料等<sup>[2-3]</sup>。其中,废塑料定向解聚所制备的液体燃料可直接替代传统石油资源,并用于燃烧或进一步化学转化,展现出显著的经济效益,从而受到研究者的广泛关注。

目前,废塑料定向解聚技术涵盖了催化热解、微波热解及光催化解聚等多种方法。废塑料催化热解技术是指在无氧情况下,通过高温将废塑料包括聚苯乙烯(PS)、高密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)以及聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等定向转化为气态、液态和固态产物的混合物。废塑料催化热解的研究起步较早,是目前研究最为广泛的化学回收方法<sup>[4-5]</sup>。微波热解则利用微波能量实现塑料的加热和分解,具有快速加热和高效的特点<sup>[6-7]</sup>。通过调控微波功率、热解温度及微波吸收剂类型等参数,可提高液体燃料选择性和产率;与催化热解及微波热解不同,光催化解聚技术以光能作为能量来源,具有成本低、环保等优势<sup>[8-9]</sup>。然而,成本高和效率低的特点仍是限制光催化实际应用的主要因素。

综上所述,本文介绍了近年来在废塑料定向解聚制备液体燃料领域,采用热能、微波能及光能3种不同能源输入方式的研究进展。详细分析了近年来的代表性研究成果,并深入探讨了在不同反应体系下,催化剂种类、反应温度、溶剂类型及反应气氛等关键参数对废塑料定向解聚制备液体燃料过程的影响(图1)。

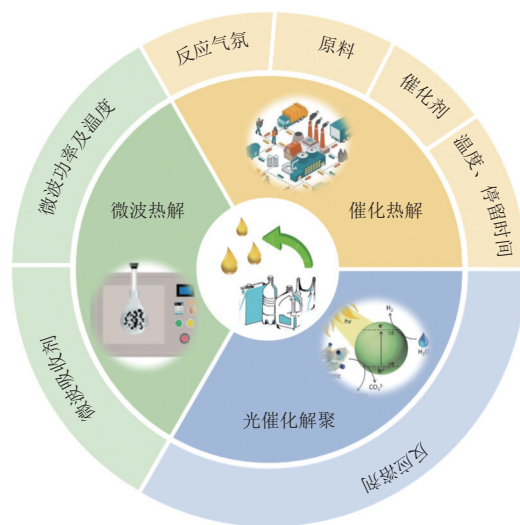


Fig. 1 Liquid fuel preparation technology from waste plastics and its influencing factors

## 1 催化热解

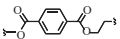
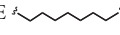
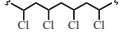
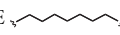
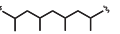
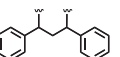
废塑料催化热解制备液体燃料的过程涉及热引发、链断裂和链终止3个关键阶段<sup>[10-11]</sup>。不同种类的塑料因其成分差异(包括水分、固定碳、挥发性物质和灰分含量)而影响催化热解过程中液态油的产率<sup>[12]</sup>。挥发性物质含量高有利于液态油的生产,而高灰分含量则减少液态油的产率并增加气态产物和焦炭的形成<sup>[13]</sup>。由表1可知,所有塑料的挥发性物质含量高,灰分含量低,这表明废塑料具有生产大量液态燃料的潜力。为了提升液体燃料的产率,研究人员围绕原料种类、催化剂类型、温度和反应气氛等关键因素进行了大量研究,以优化液体燃料的产量和品质。

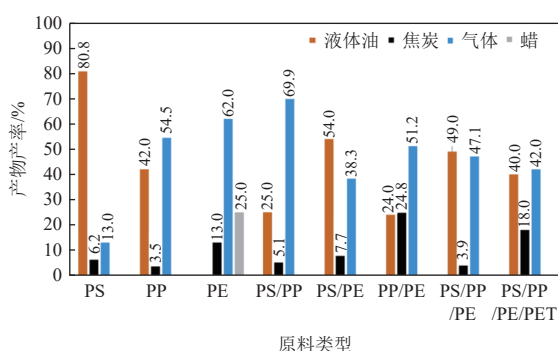
### 1.1 原料

不同塑料的分子结构和化学组成不同,直接影响了热解过程中分子的断裂方式和液体燃料的组成。MIANDAD等<sup>[14]</sup>对多种废塑料进行了热解分析,研究发现在相同反应条件下不同类型的塑料在450℃温度下液态燃料油的产率不同(图2)。PET的挥发性物质含量相对较低,约为86.83%。ÇEPELIOĞULLAR等<sup>[15]</sup>在500℃下对PET热解生成液态油的潜力进行了实验研究,结果显示液体油的产率(质量分数)为23.10%,气态产物为76.90%,没有固体残留物。然而,液体油中近一半成分为苯甲酸(约为49.93%),其酸性特性对油品的整体质量造成了不利影响。在相同的操作条件下,FAKHRHOSEINI等<sup>[16]</sup>发现,PET产出液态油

表 1 不同塑料各组分含量

Table 1 Content of different plastic components

塑料类型	M/%	FC/%	V/%	A/%	参考文献
PET 	0.61	13.17	86.83	0	[17]
HDPE 	0	0.01	99.81	0.18	[18]
PVC 	0.80	6.30	93.70	0	[19]
LDPE 	0.30	0	99.70	0	[20]
PP 	0.15	1.22	95.08	3.55	[21]
PS 	0.25	0.12	99.63	0	[22]

图 2 废塑料类型对热解产量的影响<sup>[14]</sup>Fig. 2 Effects of waste plastics types on pyrolysis yield<sup>[14]</sup>

的产率稍高,为 39.89%,气体产率为 52.13%,固体残渣为 8.98%。研究表明,PET 热解产生的液态油产率在 23.00%~40.00% 之间。与 PET 相比,HDPE 的分子链几乎无支链。KUMAR 等<sup>[23]</sup>使用半间歇反应器在较高温度范围内对 HDPE 进行了热解研究。结果表明,在 550 °C 的下,液体产率达到 79.08%,气体产率为 24.75%,未发现固体残留物。反应后的燃料油为深褐色,且沸点为 82~352 °C,这与汽油、煤油和柴油等传统燃料的性质相似。与 HDPE 相比,LDPE 的支链更多,分子间作用力较弱。BAGRI 和 WILLIAMS<sup>[24]</sup>在 500 °C 条件下进行 LDPE 热解实验,获得了 95% 的燃料油,气体产率较低。PS 的分子结构由长烃链组成,每个碳原子上都连接苯环。ONWUDILI 等<sup>[25]</sup>研究了 PS 在 300~500 °C 下的热解过程。研究发现,PS 的液态油产率非常高,约为 97.00%。与上述塑料不同,PVC 由 57% 的氯(来源于工业盐)和 43% 的碳(来自石油或天然气)的混合物所制成。MIRANDA 等<sup>[26]</sup>在 225~520 °C 对 PVC 进行了热解实验,结果表明,获得的液态油并不多,且焦油的积累甚至高于液态油。另外,PVC 热解过程中产生的 HCl 会损坏工艺设备。因此,相较于其他

类型塑料,PVC 不适合热解制备液体燃料。

## 1.2 催化剂

在热解过程中,催化剂的引入可有效降低废塑料化学键断裂的活化能,从而加速反应速率,并改善液体燃料的化学和物理特性<sup>[27-28]</sup>。催化剂的酸性、孔结构和比表面积均是影响反应时间和产物烃链分布的重要因素<sup>[29]</sup>。SIVAGAMI 等<sup>[30]</sup>利用偏高岭土作为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 源合成了 ZSM-5 沸石催化剂。研究表明,ZSM-5 的强酸性可显著加速塑料的裂解和异构化反应。在 500 °C 的小型反应器中对废弃混合塑料进行催化热解,获得最高热解油产率达 70%。此外,催化剂的定向改性也能提高液体燃料的选择性。DWIVEDI 等<sup>[31]</sup>使用 Fe-HZSM-5 催化剂裂解塑料,液体产率比未改性 HZSM-5 提高了 16%,且 Fe-HZSM-5 具有更高的液体产率和燃料烃比例(图 3)。这主要归因于改性 HZSM-5 的表面酸性以及 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对催化剂脱氢活性的增强。然而,催化剂酸性过高可能会导致热解蒸汽过度分解,增加气态产物产量导致催化剂中毒。SERRANO 等<sup>[32]</sup>研究了分层 ZSM-5 催化剂在 LDPE 热解中的作用,发现分级孔结构的催化剂使 Pd 分布更均匀,活性中心数量增加。在最佳条件下,液体燃料产率可达到 95% 以上,表明催化剂孔结构的调控可以提高液体燃料选择性并避免过度裂解。催化剂用量也会影响液体产物的选择性,催化剂的过量引入会促进副反应的发生,如过度裂解或过度加氢。AHAMED 等<sup>[33]</sup>研究发现,当催化剂(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZnO)用量(质量分数)从 2% 增加到 5% 时,热解油的产率上升,但随着催化剂用量进一步增至 6% 时,热解油裂解为气态化合物,液体油产率下降。上述研究表明,通过精确控制催化剂的特性和用量,可以优化废塑料热解过程中的液体燃料选择性和产率。

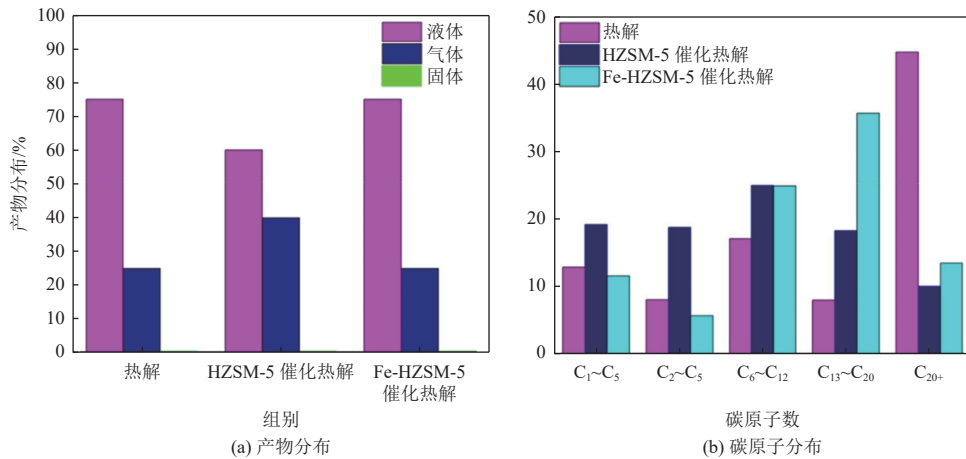


图3 热解、HZSM-5 和 Fe-HZSM-5 的产物分布和碳原子分布<sup>[31]</sup>

Fig. 3 Product distribution and carbon atom distribution of pyrolysis, HZSM-5, and Fe-HZSM-5<sup>[31]</sup>

### 1.3 温度和停留时间

温度是废塑料催化热解制备液体燃料过程中的关键参数,其对产物的分布和品质具有显著影响。一般而言,催化热解温度在 400~800 °C 之间,随着温度升高,不可冷凝气体产率上升,而较低温度则降低固体产物的生成<sup>[34]</sup>。ZHANG 等<sup>[35]</sup>在使用活性炭催化剂的研究中发现,当温度从 430 °C 上升至 571 °C 时, C<sub>8</sub>~C<sub>16</sub> 直链烷烃的选择性提高了约 20%,同时单环芳烃的产量也增加。当温度升高至 600 °C 时,气态产物的生成量显著增加(主要为 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 烃)<sup>[36]</sup>。BALASUNDRAM 等<sup>[37]</sup>在 HDPE 催化热解中也发现了类似规律,当温度升至 700 °C 时,液体油产率最高为 53.23%,而继续升温则导致油产率下降,表明适当的催化温度可有效促进液态油的生产。

催化热解反应的停留时间同样影响产物分布。较长的停留时间会增加废塑料的过度裂解机会,促进二次反应(如进一步裂解、异构化、芳构化、烷基化及氢化/脱氢反应等)。HERNÁNDEZ 等<sup>[38]</sup>研究了停留时间对 HDPE 热解的影响,发现较长停留时间下气态产物产率显著增加。在 625 °C、1.4 s 停留时间条件下,主要生成柴油范围的碳氢化合物;在 650 °C、1.4 s 短停留时间条件下,产物以汽油范围的碳氢化合物和气体为主;而在 675 °C 和 5.6 s 停留时间条件下则以气体和芳烃为主。研究人员还观察到温度与停留时间具有相互依赖性:在 685 °C 以下,延长停留时间能提高 HDPE 热解液体燃料产量,而在 685 °C 以上,停留时间对液体产率无显著影响。

### 1.4 反应气氛种类及流化速率

反应气氛类型对废塑料的定向解聚有重要影

响。尽管大多数塑料的催化热解反应是在惰性气氛中进行,但使用活性反应气氛可有效提升液体产物的选择性。常用的热解反应气氛包括氮气、氦气、氩气、乙烯、丙烯和氢气,这些气体分子量不同会导致传热和传质效率不同,从而表现出不同的反应性。ABBAS ABADI 等<sup>[39]</sup>研究了不同的反应气氛催化热解 PP 的产物分布(表 2)。结果显示,在氢气环境下液体产率最高(96.7%),而无反应气体时液体产率仅为 33.8%,说明反应气氛对热解产物产率有显著影响。另外,相同分子量的反应气体也有不同的解聚效果。乙烯和氮气的分子量相同,但乙烯中的双键更容易断裂,可与其他分子发生反应,得到更高液体产率并减少焦炭的生成。尽管氢气和丙烯等高反应性气体可提升液体产物产量,但出于安全性考虑,多数研究仍倾向于使用氮气作为反应气氛,其操作安全性优于易燃的氢气和丙烯。此外,氦气在液体产率方面

表 2 不同载气对产物产率的影响

Table 2 Effects of different carrier gases on product yields

反应气氛类型	分子量	缩合产物产率/%	非凝性产物产率/%	焦炭产率/%
氢气	2.0	96.7	3.0	0.3
氦气	4.0	94.7	3.2	2.1
氮气	28.0	92.3	4.1	3.6
乙烯	28.0	93.8	5.1	1.1
丙烯	42.0	87.8	9.7	2.5
氩气	37.0	84.8	9.8	5.4
无载气	51.3	33.8	14.9	—

仅次于氢气,但由于其有限的可用性和较高的成本,使用频率较低。

在废塑料催化热解技术中,气体流速是一个关键的操作参数,其直接影响热解过程中的传热和传质效率,进而影响产物的分布和产率。LIN和YEN<sup>[40]</sup>在360℃条件下使用酸性沸石催化剂(HUSY)催化剂研究了不同气体流速对PP热解产物分布的影响。结果显示,在较低的气体流速(270 mL/min)下,降解速率迅速下降,这归因于低流速导致初级产物与催化剂的接触时间增加,促进了焦炭前体的生成<sup>[29]</sup>。相反,在较高的气体速率下(900 mL/min),汽油产量和烃类气体比例达到最大值(图4)。该现象表明气体流速在调控产物分布、优化液体燃料生成方面发挥关键作用。如上所述,反应气氛的种类和流速共同影响废塑料的选择性解聚,对于调控废塑料高效催化热解过程具有重要意义。

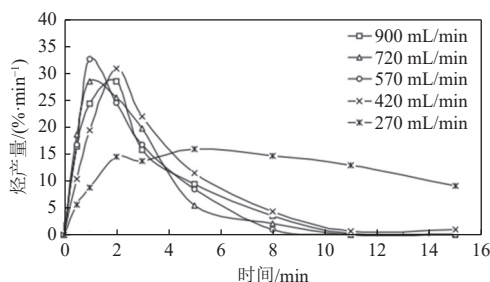


图4 不同流化气体流量下烃产量随时间的变化<sup>[40]</sup>

Fig. 4 Hydrocarbon productivity over time at different fluidization gas flow rates<sup>[40]</sup>

## 2 微波热解

近年来,微波驱动的催化技术因其非平衡态反应系统中的选择性控制优势而受到关注。不同于传统的热解加热方式,微波技术通过激发离子的振动和分子的旋转运动,提升单个原

子和分子的动能,并在原子尺度上产生温度梯度(图5)<sup>[41-42]</sup>。这种高选择性、快速加热和非平衡场的特性使得微波能量能够有针对性地传递至特定的催化活性位点,进而增强目标反应路径、抑制副反应,提高液体燃料的选择性。通过精确调控微波功率、反应温度及微波吸收剂等关键参数,可有效优化液体燃料产物的产率和品质。表3总结了部分研究者利用微波热解技术生产塑料油的产率、主要成分和能源应用场景<sup>[29, 35, 43-45]</sup>。

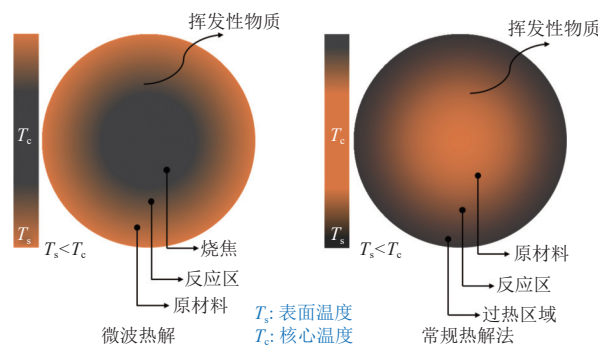


图5 微波热解与常规热解加热模式比较<sup>[41]</sup>

Fig. 5 Comparison of heating modes between microwave pyrolysis and conventional pyrolysis<sup>[41]</sup>

### 2.1 微波功率及温度

微波功率的调控对废塑料热解反应速率与产物(液体燃料、气体和固体残留物)的分布具有重要作用。UNDRI等<sup>[46]</sup>在碳作为微波吸收剂的条件下研究了不同微波功率对PS热解的产物分布。在微波输入功率低于3 kW时,PS几乎完全转化为液体产物(96.1%),固体残留物产率低于1.0%。微波功率增加至3~6 kW时,液体产率下降(89.3%),气固产率上升。在较低微波功率输入时,热解停留时间的延长有利于热解蒸汽的冷凝反应;而功率的提升导致电场强度增加,温度迅速升高,从而加速了热解反应的速率。在输入低微波功率时,热解停留时间延长,DAI等<sup>[47]</sup>在对

表3 液体燃料的产量、成分和应用场景

Table 3 Yield, components and application scenarios of liquid fuels

原料	液体产物产率/%	产物组分	应用场景	参考文献
PS	78.00~97.67	单环芳烃、多环芳烃、烯烃、环烯烃	航空燃料	[43]
LDPE	61.60~73.10	烷烃、芳烃	航空燃料	[35]
PS	56.00~98.78	单环芳烃、多环芳烃、环烯烃	航空用油	[29]
PS、HDPE、PVC和PP	36.90~59.60	烯烃、芳香族化合物	汽油和轻油	[44]
LDPE	71.49(汽油)	异构烷、烯烃、环烷	汽油和柴油	[45]
	35.10(柴油)			

PVC 与微藻(MA)进行微波辅助热解过程中研究了微波功率与油产率的关系。图 6(a)展示了功率为 800 W 和 1 000 W 时 MA 和 PVC 的瞬时加热速率。结果表明, MA 与 PVC 在大约 7 min 内加热到 550 °C, 在较高的微波功率水平下, 达到该温度的时间略短。此外, PVC 长链的环化或断裂变得更加明显, 油产率相应增加, 但产油速率与微波功率并非简单的线性关系。不同微波功率对液体燃料产物的组成有不同的选择性(图 6(b))。SURIAPPARAO 等<sup>[48]</sup>研究了不同微波功率下 PP 热解油中碳氢化合物的选择性, 发现当微波功率增加到 600 W 时, 芳香烃的选择性明显提高(图 6(c))。在 300 W 微波功率下, 烃的选择性按以下顺序排列: 环烷烃(38.0%)>烷烃(22.2%)>单环芳烃(19.7%)>烯烃(18.2%)>多环芳烃(1.9%)。当微波功率进一步增加至 450 W 时, 环烷烃的选择性

增加了 1.7 倍, 烯烃和单环芳烃的选择性降低了 4 倍。在 450 W 功率下, 选择性大小顺序为环烷烃(65.6%)>烯烃(22.3%)>单环芳烃(5.1%)>烷烃(4.6%)>多环芳烃(1.4%)。微波功率与热解温度之间存在密切的关系。随着微波功率的上升, 塑料中的分子振动更加剧烈, 当振动产生的热能超过化学键的键能时, 就会发生断裂<sup>[49]</sup>。为了探究温度对微波热解速率与液体燃料产率的影响, LUDLOW PALAFOX 等<sup>[50]</sup>以碳为微波吸收剂, 研究了 HDPE 在 500~700 °C 温度下的微波辅助热解过程。研究发现, 在提高反应温度后, HDPE 从无法解聚(500 °C)变化为具有较快的解聚速率(700 °C), 且油收率随温度的升高而增加; 随着热解温度持续增加, 也造成了挥发性物质的二次分解, 产生低分子量的烃类气体, 造成液体油产率降低<sup>[51]</sup>。

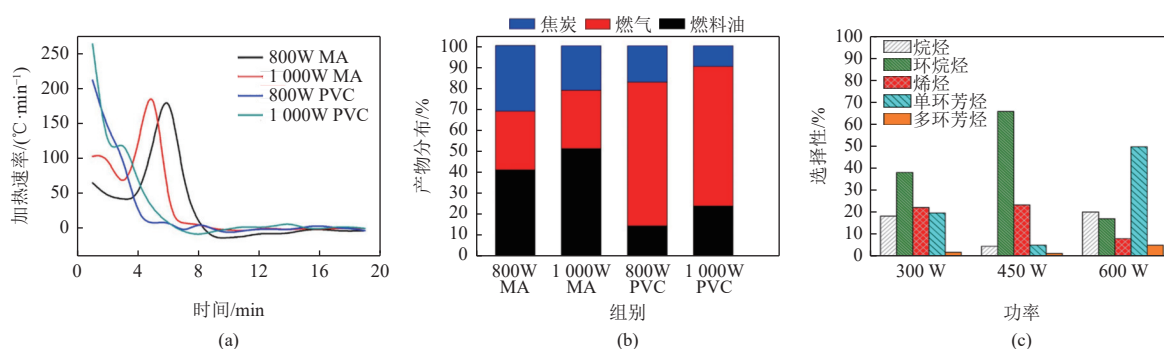


图 6 (a)800 W 和 1 000 W 时 MA 和 PVC 的瞬时加热速率, (b)800 W 和 1 000 W 时 MA 和 PVC 的产物分布, (c)不同微波功率下 PP 热解油中碳氢化合物的选择性<sup>[45-46]</sup>

Fig. 6 (a) Instantaneous heating rates of MA and PVC at 800 W and 1 000 W. (b) Product distribution of MA and PVC at 800 W and 1 000 W. (c) Selectivity of various hydrocarbon products in PP pyrolysis oil at different microwave powers<sup>[45-46]</sup>

## 2.2 微波吸收剂

微波吸收剂在微波辅助热解过程中起着关键作用, 它们能够有效地将微波辐射能转化为热能, 提升能源利用效率。常见的微波吸收剂包括碳材料、金属、铝硅酸盐分子筛、水和 SiC 等<sup>[52]</sup>。在塑料热解过程中, 添加微波吸收剂可以增强对微波能量的吸收和转化, 但不同材料的热效率存在差异, 这为微波热解技术的优化与调控带来挑战。BHATTACHARYA 等<sup>[53]</sup>研究了 3 种铁基微波吸收剂与 SiC 对 PS 微波热解后的油品组成(图 7(a)), 发现 4 种吸收剂的产物以芳烃为主, 芳烃含量达 73.4%~96.9%, 其中含有少量的烯烃、环烯烃、石蜡和环烷烃。研究表明, 使用 Fe 作为微波吸收剂制得的油品中, 烃类含量达到 96.990%, 其中芳烃

占 96.923%(93.927% 的单环芳烃和 2.996% 的多环芳烃), 脂肪族烃占 0.067%。芳香烃的高含量使其更适合作为航空燃料, 有助于提高油品的能量密度, 而脂肪族烃则能够改善油品的物理化学特性, 包括黏度、密度和热值等。不同微波吸收剂负载量也会影响塑料微波热解的产物分布。FAN 等<sup>[29]</sup>研究了不同 SiC 负载量对微波热解 PS 制备航空油的产率及组分的影响。结果显示, 随着 SiC 添加量从 30 g 增加到 60 g, 油收率由 82.44% 提高至 98.78%(图 7(b))。当 SiC 添加量由 60 g 持续增加至 90 g 时, 油收率由 98.78% 降至 85.33%。微波吸收剂的主要作用在于弥补塑料在微波场中对微波能吸收不足的问题。当微波穿透物料时, 吸收剂将微波能转化为热能, 形成自内而外的温

度梯度。若 SiC 添加量偏低, PS 颗粒难以获得足够热量, 影响反应进程; 然而, 过多的 SiC 则会导致传热速率增加, 出现局部热点, 使得挥发性化合

物发生二次裂解, 生成小分子烃类, 降低液体收率。研究表明, 60 g 为 SiC 最佳负载量, 能够平衡热效应与产物收率, 优化热解过程。

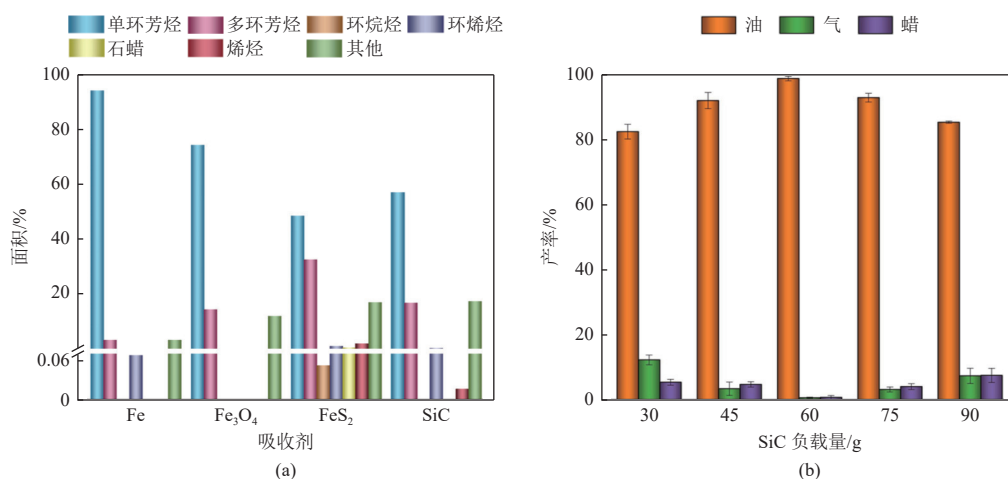


图 7 (a)不同微波吸收剂产生油的成分, (b)不同微波吸收剂负载量的产物产率<sup>[53,29]</sup>

Fig. 7 (a) Composition of oil produced by different microwave absorbers. (b) Product yields with different microwave absorber loadings<sup>[53,29]</sup>

### 3 光催化解聚

光催化解聚是一种利用光能将废塑料转化为高附加值化学品和燃料的技术。这项技术主要依赖于太阳光可再生能源, 并在较低的温度和压力下操作, 具有较高的安全性和环保性。目前, 光催化过程中废塑料主要转化为气体燃料, 如 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO 等<sup>[54-55]</sup>, 但对于液体燃料的选择性制备研究相对较少。研究人员发现, 废塑料在强氧化物种的作用下生成的 CO<sub>2</sub> 可以通过光诱导 C—C 偶联过程进一步还原为目标液体燃料产物。为了获得更高的液体燃料产率, 氧化半反应的选择非常关键。在各种影响因素中, 改变溶液条件是一种有效的方法。JIAO 等<sup>[56]</sup>研究了利用 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 光催化剂在纯水中制备液体燃料的过程, 首先在 O<sub>2</sub> 和 ·OH 自由基的诱导下 C—C 键断裂将废塑料光转化为 CO<sub>2</sub>; 随后, CO<sub>2</sub> 被质子化为 \*COOH 中间体, 后者可通过 C—C 键偶联光还原生成 CH<sub>3</sub>COOH (图 8(a))。在该转化过程中, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 催化剂在光催化 PE、PP 和 PVC 后, CH<sub>3</sub>COOH 产率分别为 47.4、40.6 和 39.5 μg·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>。然而, 纯水溶液中存在的 ·OH 自由基较少, 这使废塑料难以转化为单体或 CO<sub>2</sub>, 很大程度上影响了 C<sub>2</sub> 燃料的制备。

与纯水相比, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液不仅在光转化过程中通过分解产生丰富的 ·OH 自由基, 还提高了溶液的氧化能力。因此, 溶液中的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 有利于提高塑

料的转化效率。JIAO 等<sup>[57]</sup>进一步报道了在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中通过双金属氧化物将 PE 光转化为 CH<sub>3</sub>COOH 的一步法过程, 随着溶剂中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度从 0 提高至 30%, CH<sub>3</sub>COOH 产量从 0.44 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> 增加到 1.1 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, 且 PE 重量损失从 50.1% 增加到 85.4%(图 8(b))。值得注意的是, 并非所有废塑料都适合在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中进行光转化制备液体燃料。例如, 聚醚砜(PES)在光转化过程中很难转化为有价值的化学品, 该现象凸显了对不同塑料材料特异性分析和工艺优化的重要性。

### 4 总结与展望

目前, 废塑料的回收与利用仍是全球面临的重大挑战。通过定向解聚废塑料并转化为高品质液体燃料, 不仅能够有效减少对化石燃料的依赖, 还对我国实现“碳达峰”和“碳中和”战略目标具有重要意义。

本文对近几年废塑料定向解聚制备液体燃料的 3 种主要技术(催化热解、微波热解和光催化解聚)的研究现状进行了概述; 比较了 3 种技术在调控液体产物方面的共性与差异; 论述了废塑料种类、催化剂类型、反应温度等因素对废塑料定向解聚制备液体燃料产率和品质的影响。在催化热解过程中, 催化剂的酸性、孔结构等因素对反应速率和产物碳氢化合物链分布影响显著, 但大部分催化剂仍存在过度催化裂解等问题。微波热解技

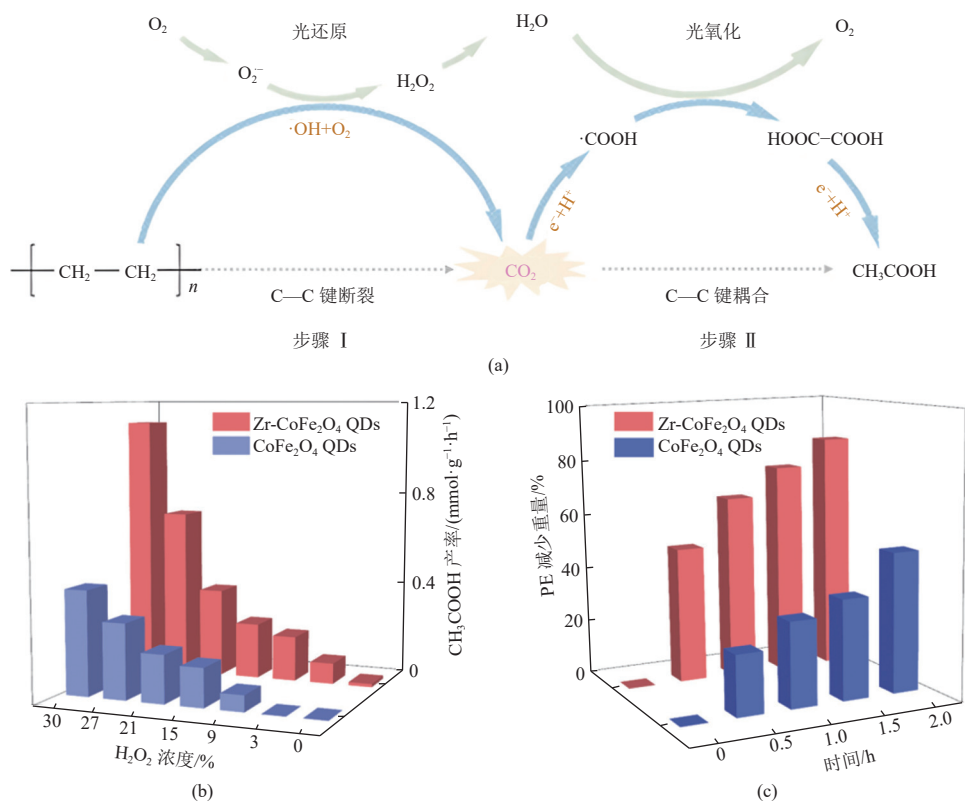


图 8 (a) PE 转化为 CH<sub>3</sub>COOH 的两步机理, (b) 不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度下的 CH<sub>3</sub>COOH 产量, (c) 不同反应时间下 PE 的减少量<sup>[56-57]</sup>

Fig. 8 (a) Two-step mechanism of PE conversion to CH<sub>3</sub>COOH. (b) CH<sub>3</sub>COOH yield at different H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations. (c) Reduction of PE at different reaction times<sup>[56-57]</sup>

术通过调控微波功率、反应温度及吸收剂种类等因素提升液体燃料产率。然而,微波热解的工业化应用正面临成本设备及功率控制等技术瓶颈。光催化解聚依赖太阳光等可再生能源,在温和条件下进行塑料解聚,具有绿色环保的优点。目前,废塑料光催化解聚主要产生气态产物。针对液体燃料的生产,催化剂的改性与反应条件的优化仍存在显著的改进空间。

本文针对该领域当前面临的挑战和未来的发展方向提出一些建议,以推动废塑料定向解聚制备高品质液体燃料的商业化和产业化。第一,优化工艺参数。废塑料定向解聚制备高品质液体燃料研究大多数是在较低投料条件下进行的,无法为实现产业化模式提供参考,需要开展中试规模的试验研究。第二,探究多能量输入方式的组合应用。例如,将微波加热与光催化相结合,充分利用二者的优势,形成快速高效的反应路径,同时避免单一技术的能耗过高和选择性不足的问题。第三,设计智能化反应器。通过集成传感器与控制系统,智能化反应器精确调控温度、压力、功率等

反应条件,提高反应过程的稳定性和液体燃料产物选择性。

#### 参考文献 (References):

- [1] 范思强, 彭绍忠, 彭冲, 等. 废塑料高附加值利用技术研究进展 [J]. 化工进展, 2023, 42(2): 1020-1027.  
FAN Siqiang, PENG Shaozhong, PENG Chong, et al. Research progress in high value-added utilization technology of waste plastics[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(2): 1020-1027.
- [2] LIU Yanbing, SHI Jinwen, JIN Hui, et al. Chemical recycling methods for managing waste plastics: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2024, 22(1): 149-169.
- [3] CHEN Shaoqin, HU Yunhang. Advancements and future directions in waste plastics recycling: From mechanical methods to innovative chemical processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 493: 152727.
- [4] 邵凡, 王菁, 赵可昕, 等. 废塑料催化热解催化剂的进展 [J]. 塑料, 2023, 52(6): 88-94.  
SHAO Fan, WANG Jing, ZHAO Kexin, et al. Progress in catalytic pyrolysis of polystyrene plastics[J]. *Plastics*, 2023, 52(6): 88-94.
- [5] LUO Zhicheng, LIU Chong, RADU A, et al. Carbon-carbon bond cleavage for a lignin refinery[J]. *Nature*



- [Chemical Engineering](#), 2024, 1: 61-72.
- [6] 杨捷, 商辉, 李军, 等. 微波辅助热解废旧塑料的研究进展[J]. [现代化工](#), 2023, 43(9): 80-84.  
YANG Jie, SHANG Hui, LI Jun, et al. Research progress on microwave-assisted pyrolysis of spent plastics[J]. [Modern Chemical Industry](#), 2023, 43(9): 80-84.
- [7] FAN Sichen, ZHANG Yaning, CUI Longfei, et al. Cleaner production of aviation oil from microwave-assisted pyrolysis of plastic wastes[J]. [Journal of Cleaner Production](#), 2023, 390: 136102.
- [8] 刘睿琦, 孙善富, 程鹏飞, 等. 光/电催化废塑料升级再造高附加值化学品研究进展[J]. [材料导报](#), 2024, 38(20): 307-313.  
LIU Ruiqi, SUN Shanfu, CHENG Pengfei, et al. Recent progresses in photocatalytic and electrocatalytic upcycling of plastic wastes to high value-added chemicals[J]. [Materials Reports](#), 2024, 38(20): 307-313.
- [9] LI Mei, ZHANG Shengbo. Coupling waste plastic upgrading and CO<sub>2</sub> photoreduction to high-value chemicals by a binuclear Re–Ru heterogeneous catalyst[J]. [ACS Catalysis](#), 2024, 14(9): 6717-6727.
- [10] KUNWAR B, CHENG H N, CHANDRASHEKARAN S R, et al. Plastics to fuel: A review[J]. [Renewable and Sustainable Energy Reviews](#), 2016, 54: 421-428.
- [11] SANTOS E, RIJO B, LEMOS F, et al. A catalytic reactive distillation approach to high density polyethylene pyrolysis—Part 2—Middle olefin production[J]. [Catalysis Today](#), 2021, 379: 212-221.
- [12] CAI Ning, LI Xiaoqiang, XIA Sunwen, et al. Pyrolysis-catalysis of different waste plastics over Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: High-value hydrogen, liquid fuels, carbon nanotubes and possible reaction mechanisms[J]. [Energy Conversion and Management](#), 2021, 229: 113794.
- [13] ABNISA F, WAN DAUD W M A. A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil[J]. [Energy Conversion and Management](#), 2014, 87: 71-85.
- [14] MIANDAD R, BARAKAT M A, ABURIAZAIZA A S, et al. Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil[J]. [International Biodeterioration & Biodegradation](#), 2017, 119: 239-252.
- [15] ÇEPELIOĞULLAR Ö, PÜTÜN A. Utilization of two different types of plastic wastes from daily and industrial life[J]. [Journal of Selcuk University Natural and Applied Science](#), 2013, 2: 694-706.
- [16] FAKHRHOSEINI S M, DASTANIAN M. Predicting pyrolysis products of PE, PP, and PET using NRTL activity coefficient model[J]. [Journal of Chemistry](#), 2013, 2013(1): 487676.
- [17] HEIKKINEN J M, HORDIJK J C, JONG W D, et al. Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation[J]. [Journal of Analytical and Applied Pyrolysis](#), 2004, 71(2): 883-900.
- [18] AHMAD I, KHAN M I, ISHAQ M, et al. Catalytic efficiency of some novel nanostructured heterogeneous solid catalysts in pyrolysis of HDPE[J]. [Polymer Degradation and Stability](#), 2013, 98(12): 2512-2519.
- [19] HONG J, KIM H, SHEPHERD F, et al. Matrix-grating strongly gain-coupled (MC-SGC) DFB lasers with 34-nm continuous wavelength tuning range[J]. [IEEE Photonics Technology Letters](#), 1999, 11(5): 515-517.
- [20] PARK S S, SEO D K, LEE S H, et al. Study on pyrolysis characteristics of refuse plastic fuel using lab-scale tube furnace and thermogravimetric analysis reactor[J]. [Journal of Analytical and Applied Pyrolysis](#), 2012, 97: 29-38.
- [21] JUNG S H, CHO M H, KANG B S, et al. Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor[J]. [Fuel Processing Technology](#), 2010, 91(3): 277-284.
- [22] ABNISA F, DAUD W M A W, SAHU J N. Pyrolysis of mixtures of palm shell and polystyrene: An optional method to produce a high-grade of pyrolysis oil[J]. [Environmental Progress & Sustainable Energy](#), 2014, 33(3): 1026-1033.
- [23] KUMAR S, SINGH R K. Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis[J]. [Brazilian Journal of Chemical Engineering](#), 2011, 28(4): 659-667.
- [24] BAGRI R, WILLIAMS P T. Catalytic pyrolysis of polyethylene[J]. [Journal of Analytical and Applied Pyrolysis](#), 2002, 63(1): 29-41.
- [25] 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.
- [26] MIRANDA R, YANG J, ROY C, et al. Vacuum pyrolysis of PVC I. Kinetic study[J]. [Polymer degradation and stability](#), 1999, 64: 127-144.
- [27] LUO Zhicheng, LI Li, NGUYEN V T, et al. Catalytic hydrogenolysis by atomically dispersed iron sites embedded in chemically and redox non-innocent N-doped carbon[J]. [Journal of the American Chemical Society](#), 2024, 146(12): 8618-8629.
- [28] LUO Zhicheng, NIE Renfeng, NGUYEN V T, et al. Transition metal-like carbocatalyst[J]. [Nature Communications](#), 2020, 11(1): 4091.
- [29] FAN Sichen, ZHANG Yaning, LIU Tao, et al. Microwave-assisted pyrolysis of polystyrene for aviation oil production[J]. [Journal of Analytical and Applied Pyrolysis](#), 2022, 162: 105425.
- [30] SIVAGAMI K, KUMAR K V, TAMIZHDURAI P, et al. Conversion of plastic waste into fuel oil using zeolite catalysts in a bench-scale pyrolysis reactor[J]. [RSC Advances](#), 2022, 12(13): 7612-7620.
- [31] DWIVEDI U, NAIK S N, PANT K K. High quality liquid fuel production from waste plastics *via* two-step cracking

- route in a bottom-up approach using bi-functional Fe/HZSM-5 catalyst[J]. *Waste Management*, 2021, 132: 151-161.
- [32] SERRANO D P, ESCOLA J M, BRIONES L, et al. Hydroprocessing of the LDPE thermal cracking oil into transportation fuels over Pd supported on hierarchical ZSM-5 catalyst[J]. *Fuel*, 2017, 206: 190-198.
- [33] AHAMED R, HOSSAIN S, HAQUE M, et al. Recovery of hydrocarbon fuel from mixture of municipal waste plastics using catalyst[J]. *International Journal of Sustainable Engineering*, 2020, 13(4): 252-263.
- [34] 马中青, 丁紫霞, 李道然, 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 [J]. *燃料化学学报 (中英文)*, 2024, 52(3): 438-451.  
MA Zhongqing, DING Zixia, LI Xiaoran, et al. Recent progress on co-catalytic fast pyrolysis of biomass and waste plastics to produce hydrocarbon-rich liquid fuels[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2024, 52(3): 438-451.
- [35] ZHANG Yayun, DUAN Dengle, LEI Hanwu, et al. Jet fuel production from waste plastics via catalytic pyrolysis with activated carbons[J]. *Applied Energy*, 2019, 251: 113337.
- [36] ONWUDILI J A, MUHAMMAD C, WILLIAMS P T. Influence of catalyst bed temperature and properties of zeolite catalysts on pyrolysis-catalysis of a simulated mixed plastics sample for the production of upgraded fuels and chemicals[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2019, 92(5): 1337-1347.
- [37] BALASUNDRAM V, IBRAHIM N, ISHA R. The effect of temperature on catalytic pyrolysis of HDPE over Ni/Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Journal of Advanced Research in Materials Science*, 2021, 77(1): 26-35.
- [38] DEL REMEDIO HERNÁNDEZ M, GARCÍA Á N, GÓMEZ A, et al. Effect of residence time on volatile products obtained in the HDPE pyrolysis in the presence and absence of HZSM-5[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(26): 8770-8778.
- [39] ABBAS ABADI M S, HAGHIGHI M N, YEGANEH H, et al. Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 109: 272-277.
- [40] LIN Y H, YEN H Y. Fluidised bed pyrolysis of polypropylene over cracking catalysts for producing hydrocarbons[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 89(1): 101-108.
- [41] ALAM S S, KHAN A H. Microwave-assisted pyrolysis for waste plastic recycling: A review on critical parameters, benefits, challenges, and scalability perspectives[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2024, 21(5): 5311-5330.
- [42] 蒋志伟, 刘鹏昊, 赵峻, 等. 微波热解木质生物质的研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2024, 38(2): 57-66.  
JIANG Zhiwei, LIU Penghao, ZHAO Jun, et al. Recent advances in the microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass[J]. *Energy Environmental Protection*, 2024, 38(2): 57-66.
- [43] FAN Sichen, ZHANG Yaning, CUI Longfei, et al. Conversion of polystyrene plastic into aviation fuel through microwave-assisted pyrolysis as affected by iron-based microwave absorbents[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(3): 1054-1066.
- [44] MISKOLCZI N, BARTHA L, ANGYAL A. Pyrolysis of polyvinyl chloride (PVC)-containing mixed plastic wastes for recovery of hydrocarbons[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(5): 2743-2749.
- [45] PHETYIM N, PIVSA ART S. Prototype co-pyrolysis of used lubricant oil and mixed plastic waste to produce a diesel-like fuel[J]. *Energies*, 2018, 11(11): 2973.
- [46] UNDRI A, FREDIANI M, ROSI L, et al. Reverse polymerization of waste polystyrene through microwave assisted pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 105: 35-42.
- [47] DAI Minquan, XU Hao, YU Zhaosheng, et al. Microwave-assisted fast co-pyrolysis behaviors and products between microalgae and polyvinyl chloride[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 136: 9-15.
- [48] SURIAPPARAO D V, NAGABABU G, YERRAYYA A, et al. Optimization of microwave power and graphite susceptor quantity for waste polypropylene microwave pyrolysis[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 149: 234-243.
- [49] SOBKO A A. Generalized van der Waals-Berthelot equation of state[J]. *Doklady Physics*, 2008, 53(8): 416-419.
- [50] LUDLOW PALAFOX C, CHASE H A. Microwave-induced pyrolysis of plastic wastes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(22): 4749-4756.
- [51] REICHEL D, SIEGL S, NEUBERT C, et al. Determination of pyrolysis behavior of brown coal in a pressurized drop tube reactor[J]. *Fuel*, 2015, 158: 983-998.
- [52] WANG Wenlong, ZHAO Chao, SUN Jing, et al. Quantitative measurement of energy utilization efficiency and study of influence factors in typical microwave heating process[J]. *Energy*, 2015, 87: 678-685.
- [53] BHATTACHARYA M, BASAK T. A review on the susceptor assisted microwave processing of materials[J]. *Energy*, 2016, 97: 306-338.
- [54] HE Jiehong, HAN Lanfang, MA Weiwei, et al. Efficient photodegradation of polystyrene microplastics integrated with hydrogen evolution: Uncovering degradation pathways[J]. *iScience*, 2023, 26(6): 106833.
- [55] QU Wenbin, QI Xueyang, PENG Guixiang, et al. An efficient and recyclable Ni<sub>2</sub>P-Co<sub>2</sub>P/ZrO<sub>2</sub>/C nanofiber photocatalyst for the conversion of plastic waste into H<sub>2</sub> and valuable chemicals[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(41): 14359-14370.
- [56] JIAO Xingchen, ZHENG Kai, CHEN Qingxia, et al. Photocatalytic conversion of waste plastics into C<sub>2</sub> fuels under simulated natural environment conditions[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2020, 59(36): 15497-15501.
- [57] JIAO Xingchen, HU Zexun, ZHENG Kai, et al. Direct

polyethylene photoreforming into exclusive liquid fuel over charge-asymmetrical dual sites under mild conditions[J].

[Nano Letters](#), 2022, 22(24): 10066-10072.