

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)热解回收研究进展

李 亮, 朱一萍, 廖玉河*

(中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)因广泛应用于包装和纺织品领域而被大量生产,但其难以自然降解,造成环境压力与资源浪费。当前,物理回收效率低、再生材料性能受限,难以满足高附加值利用需求。相比之下,化学回收中的热解技术可高效降解PET生成对苯二甲酸(TPA)和乙二醇(EG)等单体化学品,实现资源闭环再利用。此外,催化热解通过优化反应条件与催化剂选择,提升了产物选择性和经济价值,尤其是芳香族化合物的产量显著增加。共热解技术则通过与生物质或其他塑料的协同效应,不仅改善了产物质量,还降低了分离难度和处理成本。系统综述了PET的热解、催化热解及其与其他有机固废共热解的研究进展,总结了热解产物分布、反应机理及优化策略,为PET废弃物资源化利用与有机固废协同管理提供理论参考和技术支持。

关键词: 塑料; 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 催化热解; 共热解; 高附加值; 有机固废

中图分类号: X505

文献标识码: A

Advances in Pyrolysis Recycling of Polyethylene Terephthalate (PET)

LI Liang, ZHU Yiping, LIAO Yuhe*

(Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Polyethylene terephthalate (PET) is a widely used thermoplastic polymer, predominantly found in packaging and textiles. The disposal of PET waste has become a global challenge due to its resistance to natural degradation. Mechanical recycling, although commonly employed, faces issues such as low efficiency and material degradation, making it difficult to achieve efficient reuse. In contrast, chemical recycling, particularly pyrolysis, shows greater potential for application. PET pyrolysis can produce valuable chemicals, such as terephthalic acid and ethylene glycol, which are the primary raw materials for PET synthesis, thus enabling resource recycling. Although the pyrolysis process features a short reaction time and broad operating conditions, the product selectivity of direct PET pyrolysis remains low, limiting its practical application. Catalytic pyrolysis of PET, with the addition of catalysts like zeolites or metal-loaded zeolites, enhances reaction efficiency and selectivity, yielding higher-value aromatic compounds (*i.e.*, benzene, toluene, xylene, benzoic acid, *etc.*), thereby significantly improving the profitability of recycling. Furthermore, co-pyrolysis of PET with biomass or other plastics can enhance product quality and reduce the complexity of waste separation due to the synergistic effects between different waste materials, thus improving solid waste management efficiency. This review provides an overview of the latest research progress in PET pyrolysis, the catalytic pyrolysis of PET, and its co-pyrolysis with other organic solid wastes. It delves into the distribution of pyrolysis products and reaction mechanisms of the three types of pyrolysis under various reaction conditions. Several limitations and challenges in current research are also pointed out. First, while catalytic pyrolysis has made significant progress in improving product selectivity, the stability and reusability of catalysts still require further optimization. Additionally, although the co-pyrolysis of

收稿日期: 2024-12-05

修回日期: 2024-12-18

接受日期: 2024-12-23

DOI: 10.20078/j.eep.20250104

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52176213)

第一作者: 李 亮(1993—), 男, 湖北汉川人, 博士后, 主要研究方向为生物质热解。E-mail: liliang@ms.giec.ac.cn

通讯作者: 廖玉河(1989—), 男, 重庆人, 研究员, 主要研究方向为生物质高值化利用和工业催化。E-mail: liaoyh@ms.giec.ac.cn 或 yuhe.liao20@gmail.com

PET with other organic wastes demonstrates synergistic effects, the significant differences in pyrolysis characteristics among various wastes call for further exploration and improvements in process design and operational conditions. This review also suggests several focal points for future research: (1) Optimizing catalyst performance, particularly enhancing durability and selectivity, to reduce costs and improve pyrolysis efficiency; (2) conducting in-depth studies on the co-pyrolysis mechanisms of PET with other wastes, identifying optimal waste ratios and reaction conditions; (3) developing efficient post-treatment technologies to improve the physicochemical properties of pyrolysis oils for broader applications in fuel or chemical production; and (4) exploring novel waste pyrolysis technologies and equipment to enhance scalability and industrial applicability in waste management. This review offers valuable insights for facilitating the resource recovery of PET waste and sustainable management of organic solid wastes.

Keywords: Plastics; Polyethylene terephthalate (PET); Catalytic pyrolysis; Co-pyrolysis; High value-added; Organic solid wastes

0 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)作为一种重要的热塑性聚合物,因其优异的机械强度、耐热性和气体阻隔性,广泛应用于饮料瓶、食品包装、纺织品和电子器件等领域^[1]。2022年,全球塑料产量超过4亿t,其中PET占6.2%^[2]。当前,约有23%的PET废塑料被回收利用,42%被送往垃圾填埋场,35%被焚烧^[3]。PET塑料难以自然降解,其在环境中的耐久性带来了严峻的生态挑战,若未妥善处理,将在填埋场中长期存在,导致土地资源浪费和环境污染^[4]。此外,焚烧PET废弃物可能产生有毒有害气体,进一步威胁环境和人体健康^[5]。在“碳中和”与循环经济的背景下,如何有效、环保地处理PET废弃物,已成为全球面临的严峻考验^[6]。

目前,PET废弃物的回收方法主要包括物理回收和化学回收。物理回收,即机械回收,将PET废弃物通过清洗、粉碎等工艺处理后再加工成新的塑料制品。然而,物理回收有诸多限制。比如,回收的PET废弃物需要进行严格的分拣和清洗,导致过程耗费大量水资源,并可能带来二次污染。另外,机械回收过程会导致PET材料性能的下降,随着多次回收加工,最终制品的质量和用途受到限制^[7]。因此,机械回收的PET主要被转化为低附加值产品,该回收方法无法完全实现高效的资源循环利用^[8]。

化学回收是一种前景较为广阔的PET废弃物处理技术,可将其分解为单体或其他高附加值的化学原料,用于再生产高品质的聚合物或化学品^[9]。常见的化学回收方法包括生物催化和以热

解为代表的热化学回收。生物催化方法利用微生物或酶来降解PET聚合物链,生成可供回收的单体。尽管生物催化方法相对环保,但该技术在大规模应用中面临许多挑战^[10]。比如,微生物和酶对反应条件较为敏感,需在较为温和的条件下运行。另外,反应时间较长,且微生物的稳定性较差,这使得该技术在处理复杂废弃物中受到限制。

相比之下,热解技术以其高效性和普适性成为当前PET化学回收领域的重要研究方向之一。热解是一种在无氧或缺氧环境下,通过高温将高分子聚合物裂解为小分子产物的热化学过程^[11]。与生物催化相比,热解过程在较短的时间内即可完成,且对反应条件的要求较为宽松,因而更适合大规模处理废弃物^[12]。通过改变反应条件,可以调控热解产物类型,包括气体、液体和固体残渣等。对于PET热解,主要产物包括对苯二甲酸(TPA)和乙二醇(EG),这二者都是生产PET的原材料^[13],可以通过热解回收进入生产链,实现资源再利用。此外,PET热解还可以生成富含芳香族化合物的液体^[14],具有较高的工业和商业价值。这些高附加值产物使得热解成为一种既能有效减少塑料废弃物,又能创造经济效益的回收方式。

催化热解作为热解技术之一,通过加入催化剂,不仅可以降低反应的活化能,还能加速反应进程,调控产物选择性^[15]。通过合理选择催化剂和优化反应条件,催化热解可以显著提高PET热解的资源化效率^[16]。此外,近年来,PET与其他有机固废的共热解技术也逐渐引起关注^[17]。共热解是指将不同有机固废(如废弃生物质、塑料等)混合处理,不同组分间的协同效应可以提高产物的产

量和品质^[18]。共热解技术不仅为 PET 废弃物提供了一种新的处理思路,还能够实现不同废弃物的协同处理,进一步提升资源利用效率。

综上所述,热解技术作为 PET 废弃物资源化利用的重要手段,具有快速、高效、灵活的特点,能够生成高值化学品或燃料。因此,本文将系统介绍 PET 塑料热解、催化热解及与其他有机固废共热解的研究进展。

1 PET 热解

与生物质热解类似,PET 热解产物可分为气体、液体和固体 3 类产物。YOSHIOKA 等^[19]研究了 PET 在流化床反应器中 510~730 °C 下的热解产物分布,结果显示气体产物占比最高,约为 38%~49%(若无特殊说明,均为质量分数),主要成分为 CO₂ 和 CO,此外还含有少量的 CH₄、C₂H₆ 和 H₂。固体残渣的生成量依赖于热解温度,例如在 510 °C 时,固体残渣占比为 5%,而在 730 °C 时增至 40%。相比之下,液体产物的含量最少,主要为芳香族化合物,脂肪烃含量极低。FAKHRHOSENI 和 DASTANIAN^[20]在固定床反应器中以 10 °C/min 的升温速率至 500 °C 对 PET 进行热解,结果显示气体产率为 52.1%,液体产率为 39.9%,固体产率为 9.0%。相比之下,ÇEPELIOĞULLAR 和 PÜTÜN^[21]在相似条件下获得的气体产率为 76.9%,液体产率为 23.1%,且未观察到固体残渣的生成。基于上述文献调查,若主要目标产物为气体,PET 废料非常适合热解,可为反应器提供热能或用于合成气原料。

液体的组成通常使用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和气相色谱-质谱 (GC-MS) 设备进行详细分析。ÇEPELIOĞULLAR 和 PÜTÜN^[21]研究发现 PET 废料在 500 °C 下热解的主要液体产物为丙酮、苯甲酸、联苯、二苯甲烷、4-乙基苯甲酸、4-乙烯基苯甲酸、苈、二苯酮、4-乙酰苯甲酸、蒽、4-羧基联苯、1-丁酮和间三联苯等。BEDNAS 等^[22]利用热裂解气相色谱质谱仪 (Py-GC/MS) 在 700 °C 和 900 °C 条件下进行了 PET 热解研究,发现主要产物包括 CO₂、CO、乙烯、乙炔、乙醛、苯、苯甲酸、苯甲酸乙烯酯、对苯二甲酸二(乙烯基)酯、苯乙酮和对乙酰基苯甲酸乙烯酯。ARTETXE 等^[23]对 PET 在 600 °C 下热解得到的液态产物进行了分析,发现苯甲酸和乙酰苯甲酸是主要化合物,并观察到苯乙酮的产量随着温

度升高而增加。DIMITROV 等^[14]利用 Py-GC/MS 在 600 °C 下对 PET 进行热解,发现主要产物是 4-(乙烯氧羰基)苯甲酸(CH₂CHOC(O)C₆H₄C(O)OH) 以及一些低分子量物质如 CO₂、乙醛和苯甲酸。DZIWIŃSKI 等^[24]使用 Py-GC/MS 在 770 °C 下对 PET 薄膜进行热解,发现其产物分布与 BEDNAS 等^[22]的研究相似,还发现了新的苯甲酸衍生物,包括二苯基和一些二酯。

通过对热解产物的分析,PET 的热解机理也逐步被揭示。GRAUSE 等^[25]提出了 PET 的热解反应机制,如图 1(a)所示。首先是附着在 C_β 上的氢转移到酯基 C=O 键的氧原子上,然后 C_β-H 和烷氧 C_β-O 键的断裂形成 C_α=C_β 和 O-H 键。在无催化剂的情况下,PET 的热裂解主要生成对苯二甲酸和乙烯基苯甲酸酯。BEDNAS 等^[22]提出了乙烯基苯甲酸酯可继续降解,通过重排及随后的脱羧反应生成苯乙酮(图 1(b))。ALLAN 等^[26]也提出了类似的反应机制,并确定苯乙酮为 PET 热解的重要产物。除了上述的协同反应机制,PET 热解中的均裂机制在近期也引起了关注。2024 年,FENG 等^[27]利用分子动力学模拟和 Py-GC/MS 研究了 PET 在 400~500 °C 之间的初始热解机制。研究发现在 PET 热解的早期阶段,均裂反应(图 1(c))占主导地位,而协同反应在中期阶段逐渐增加。

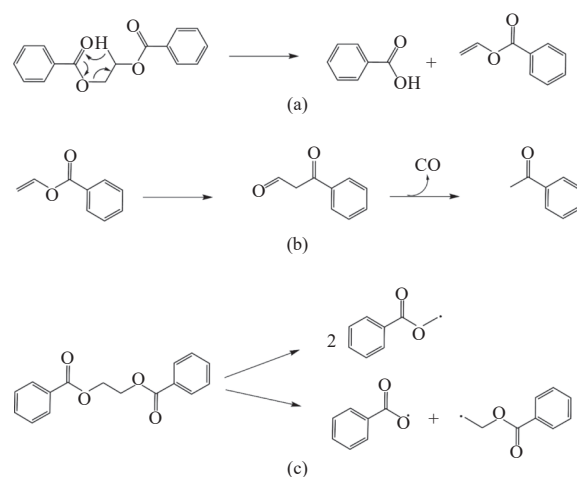


图 1 (a)PET 协同降解路径^[25], (b)乙烯基苯甲酸酯降解路径^[22], (c)PET 均裂反应路径^[27]

Fig. 1 Reaction routes of (a) PET synergistic decomposition^[25]. (b) Vinyl benzoate decomposition^[22]. (c) PET homolysis^[27]

与石油产品相比,有机固废的热解油通常具有更高的含氧量,这导致其不稳定、极性、黏度和

腐蚀性较强,同时热值较低^[27]。因此,通常需要加氢脱氧等处理方式改善热解油的理化性能^[28]。然而这一过程复杂且成本较高,高成本主要源于氢气消耗和催化剂费用。未来该技术发展可聚焦于两方面优化:一是开发高效、低成本的非贵金属催化剂或双功能催化剂,以提高选择性和反应效率;二是采用可再生氢气生产技术(如电解水或生物质制氢)降低氢气成本。此外,共加工技术(如与石油馏分共处理)及过程强化(如微反应器和集成反应分离)也可显著减少能源和设备开支,提升经济性和可持续性。考虑到 PET 塑料的芳香族基团结构及其较高的含氧量(理论值为 33.3%),其热解油中的氧主要以苯甲酸、苯乙酮和苯甲醛等含氧芳香族化合物的形式存在。因此, PET 热解油不适合直接作为烃类燃料使用,而更适合用于生产高附加值的芳香族化合物。这些化合物具有较高的市场价值,广泛应用于香料、树脂、医药和食品添加剂等领域^[29-30]。例如,苯丙酮是合成头孢菌素类抗生素、扑热息痛等药物的关键中间体。苯甲醛则是重要的香精成分,可用于制造食品调味剂(如杏仁和樱桃风味)及化妆品香料。

2 PET 催化热解

非催化热解通常会产生大量副产品,导致目标化合物的选择性降低。因此,可以通过催化剂来调控反应路径。沸石类催化剂因其优越的酸性、高比表面积和择形性,在制备芳香族化合物方面具有独特优势。WANG 等^[31]发现在非原位催化热解中,使用具有强脱氧能力的 HZSM-5 催化剂可以将 PET 热解产生的对苯二甲酸和苯乙酮转化为芳烃,显著提高芳烃(BTXN)的产率。在这一过程中,对苯二甲酸中的羧基和苯乙酮中的羰基分别以 CO₂ 和 CO 的形式脱除。OKONSKY 等^[32]利用 Py-GC/MS 技术研究了 3 种沸石(HZSM-5、H-Beta 和 HY)对 PET 在 500 °C 下热解产物分布的影响。结果表明,使用 H-Beta 催化剂生成了最多的苯,而使用 HY 则生成了更多的含氧化合物。

此外,氧化钙(CaO)作为一种廉价的碱性催化剂,广泛应用于塑料废弃物的热解。KUMAGAI 等^[33]研究了 CaO 催化下 PET 的热解行为,发现 CaO 通过选择性脱羧反应促进了芳烃的生成。例如,使用 900 °C 下煅烧得到的 CaO 催化剂时,热解产物中芳烃的选择性高达 84%。然而,随着 CaO 的重复使用,产物中含氧化合物占比逐渐升

高,表明其催化活性逐渐降低。扫描电子显微镜(SEM)分析显示, CaO 在重复使用过程中发生严重烧结,导致其碱性降低。DU 等^[34]研究了 ZSM-5 和 CaO 催化剂对 PET 废旧地毯热解的影响。未使用催化剂时, PET 地毯表面纤维和背衬材料的热解油产率分别为 23.5% 和 25.9%; 在加入 CaO 催化剂后,液体产率分别提高至 37.03% ± 6.42% 和 33.43% ± 2.42%。一方面,缓慢升温有助于 ZSM-5 或 CaO 催化剂对液体产物中的酸进行脱氧;另一方面, ZSM-5 催化剂促进了聚合反应的发生,生成多环芳烃(PAHs);且在 CaO 催化剂存在的条件下产生了酮类产物。此外,在 CaO 催化热解过程中,添加水蒸气有助于水解和脱氧反应的进行,使有机产物中苯的纯度达到约 100%,相关反应如图 2 所示。

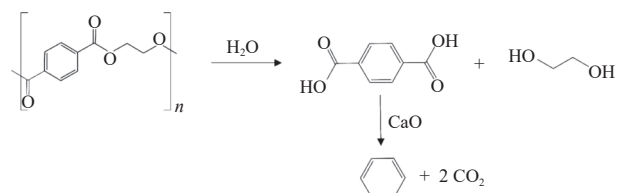


图 2 CaO 催化剂和水蒸气存在下 PET 热解主要反应及产物^[34]

Fig. 2 Main reaction routes and products of PET pyrolysis using CaO catalyst and steam^[34]

贵金属或过渡金属也被用于催化热解塑料,并对产物的形成具有不同影响。PARK 等^[35]报道了碳负载的钯催化剂在 PET 热解中的作用。研究指出当碳负载 Pd 催化剂的加载比例为 0.05 时,多环烃和联苯衍生物等有害物质的生成被显著抑制。例如,与非催化热解相比,2-萘甲酸(典型的多环烃物质)和联苯-4-羧酸的浓度分别减少了 44% 和 79%。这主要是由于 Pd 催化剂引起的开环反应和自由基机制在 PET 热解过程中占主导地位。NASUTION 等^[36]制备了 HZSM5-70 负载的镍催化剂,并研究了其对 PET 热解的催化效果。GC-MS 分析表明,液体产物主要包含汽油范围的碳氢化合物(C₅~C₁₂),其在空白试验中总占比为 33.4%。而加入 HZSM5-70 和 NiO/HZSM5-70 催化剂后,C₅~C₁₂ 碳氢化合物产量分别提高到 66.5% 和 85%;同时,含氧化合物(包括醇、酸和酮)的比例从 39.4% 降低至 10.8%。此外,与 HZSM5-70 催化剂相比, NiO/HZSM5-70 催化剂表现出更好的催化效果,在经过 5 个循环后仍保持较高的催化活性(减少约 3%)。JIA 等^[37]开展了 ZSM-5

和氯化镍(NiCl₂)存在下 PET 热解研究。添加催化剂后,蜡状产品的产率降低,但气体的产率增加。使用 ZSM-5 作为催化剂时,固体残渣的含量几乎保持不变,而使用 NiCl₂ 催化剂时,炭的产率显著降低。根据产物分布结果,研究人员提出了 ZSM-5 对 PET 的初级分解影响较小,但促进了二级降解反应;而使用 NiCl₂ 作为催化剂则能显著提高 PET 的初级分解,生成更多的液体产品。此外,与未使用催化剂的 PET 热解相比,使用 ZSM-5 后,羰基和脂肪族 C—O 键的去除率分别达到了 42% 和 20%,进一步表明 ZSM-5 能够促进 PET 热解过程中的脱氧反应。

KUMAGAI 等^[33]开展了在 4 种金属氧化物(ZnO、MgO、TiO₂ 和 ZrO₂)催化下的 PET 热解研究,指出富含苯的芳烃是主要产物。4 种催化剂中 ZnO 具有最强的碱性,能最大化促进脱羧反应,苯的产率达到了 88.8%。相比之下,MgO、TiO₂ 和 ZrO₂ 的碱性较低,催化性能较差,并且与 ZnO 相比,需要更高的脱羧温度。DIAZ 等^[38]首

次使用了硫化氧化锆催化 PET 热解。研究指出硫化氧化锆是一种有效的催化剂,能够通过 PET 热解回收苯甲酸,且产率可达 27%~32%。更重要的是,在硫化氧化锆存在的条件下,PET 催化热解生产苯甲酸的反应可在低于 525 °C 的温度下进行,这远低于非催化热解所需的 600 °C。表 1 列出了 PET 催化热解的产物分布特征。

除了催化剂种类,催化剂的性能还受到多种反应条件的影响,主要包括催化剂与原料的质量比(CFR)、热解温度以及沸石的 SiO₂/Al₂O₃ 比值(SAR)^[39]。通常,较高的 CFR 会增加芳烃的产率^[40];而较低 SAR 则意味着更强的酸性,有助于大分子的裂解,并促进轻质芳烃的生成^[41]。此外,催化剂与原料的接触方式也会对产物分布产生影响。在原位催化热解中,催化剂与原料充分混合,使反应更加均匀;而在非原位催化热解中,原料热解产生的挥发分,在载气吹扫下通过催化剂床层,与催化剂接触并发生反应,这种不同的接触模式可能会导致不同的产物分布^[42]。

表 1 PET 催化热解的产物分布
Table 1 Product distribution of PET catalytic pyrolysis

原料	催化剂	温度/°C	催化剂/原料	产物特征	文献
PET塑料瓶	HZSM-5	529 ~ 671	3 : 1	芳烃(BTXN)产率显著提高	[31]
PE粉末(≤ 300 μm)	H-Beta	500	10 : 1	苯是含量最高的芳香族化合物	[32]
	HY	500	10 : 1	含氧芳香族化合物增加	
PE粉末(≤ 250 μm)	CaO	热解温度450; 催化温度700	29 : 1	芳烃选择性高达84%	[33]
	ZSM-5	600	10 : 1	多环芳烃(PAHs)增加	
PET废旧地毯	CaO	600	10 : 1	酮类产物增加; 热解中添加水蒸气使有机产物中苯的纯度达到约100%	[34]
PET塑料瓶	Pd	400 ~ 800	0.01 : 1 0.05 : 1	多环烃和联苯衍生物等有害物质的生成显著减少	[35]
PET塑料瓶	NiO/HZSM5-70	450	0.05 : 1	C ₅ ~C ₁₂ 碳氢化合物增加	[36]
PE粉末(100 ~ 150 μm)	NiCl ₂	600	1 : 1	液体产品增加, 固体炭的产率显著降低	[37]
PE粉末(≤ 250 μm)	ZnO	热解温度450; 催化温度700	100 : 1	苯产率高达88.8%	[33]
PET废塑料	硫化氧化锆	450 ~ 600	2 : 1	苯甲酸产率可达27%~32%	[38]

3 PET 与其他有机固废共热解

由于缺乏有效的固废分离基础设施, PET 通常与其他塑料废弃物或生物质等固废混合, 污染严重, 增加了分离的难度。这在很大程度上限制了单一塑料热解的工业应用。因此, 开展共热解研究显得尤为重要。通过将不同类型的有机废弃

物进行共热解, 可以减少对生活及工业固废分离的依赖, 为有机固废的可持续管理提供新的解决方案。

3.1 PET 与生物质共热解

纯塑料的热解面临诸多挑战, 尤其是在可扩展性和操作稳定性方面。在纯塑料的热解过程中, 熔融或软化塑料的高黏度常常导致进料管道

的堵塞,并引发流化受阻的现象。此外,焦化现象的发生会造成下游设备阻塞,从而降低产品的产量和品质,增加了操作的复杂性和难度^[43]。废塑料与生物质的共热解不仅能够改善纯塑料热解过程的流动性和反应稳定性^[44],还能够通过协同效应提高产品品质。

通常,废塑料具有较高的氢碳比(H/C)和相对较低的氧碳比(O/C),而生物质本身具有较高的O/C和较低的H/C比。这样的相互作用不仅提高了产品的品质和均匀性,还减少了纯塑料废弃物热解过程中出现的焦炭沉积问题,实现了在降低废弃物分离要求的同时充分发挥资源的利用潜力^[45]。ABNISA等^[46]对生物质与废塑料共热解的研究进展进行了综述,指出共热解混合物所需的活化能低于废塑料,但高于固体生物质;混合热解显著提高了热解油的产量和品质。对于PET,其氧含量和有效氢碳比(H/C_{eff})与大多数固体生物质相似,但由于PET废弃物通常与其他废塑料混合,导致其回收率较低。因此,研究PET与多种固体生物质的共热解具有重要意义。

部分研究揭示了PET与生物质混合比例及热解条件对液体产率的影响。ANANDARAM等^[47]研究了榕树与PET的共热解,探讨了液体产量与热值的变化。实验表明,当PET添加比例为60%时,液体产量表现出最显著的正协同效应。此外,随着生物质中PET含量的增加,液体中碳和氢的比例逐渐增加,氧的比例逐渐降低。在相同温度下,氧含量的降低使得热解油(液体)的热值提升。因此,将生物质与PET进行共热解是生产高热值热解油的有效方法。类似地,ÖZSIN和PÜTÜN^[48]使用固定床反应器在400~700℃对胡桃壳(WS)和桃核(PST)与PET进行共热解实验,也发现了协同效应。实验结果显示,WS/PET和PST/PET的液体产率分别为28.9%和23.5%,均高于理论值22.3%和21.1%。

进一步的研究表明,PET的高混合比例对不同热解产物的影响各异。CHEN等^[49]研究了PET与泡桐木的快速共热解行为,并采用了热重分析(TGA)和固定床反应器考察其协同效应。结果表明,共热解过程中挥发物的释放量与按比例计算的理论值存在偏差,且炭产率表现出协同增加的趋势。随着PET混合比例的提高,炭产量随之增加,而气体产量减少。值得注意的是,CH₄的释放量随着PET比例的增加显著降低,而C₂组分

的含量则在PET比例达到80%时达到峰值,随后有所下降。ÇEPELIOĞULLAR等^[50]在固定床反应器中研究了PET与固体生物质(包括棉秆、榛子壳、向日葵残渣和大戟科植物)的慢速共热解,指出了液体、炭和气体产率的变化规律。研究发现,与单组分热解相比,PET与生物质的共热解显著增加了热解油和炭的产量,但气体产量有所减少。单独热解时,大约50%PET分解为苯甲酸,而共热解的热解油中酸和酯类化合物为主要产物。通过加入催化剂,共热解过程进一步促进了苯甲酸的脱羧反应,生成了更多的芳烃产物。

为了揭示生物质与PET共热解过程中的协同作用机理,KO等^[51]使用定制的大型热重分析(TGA)和核磁共振(NMR)光谱对PET与夏威夷果壳的共热解进行了研究。¹³C NMR的脂肪信号表明夏威夷果壳的炭能够捕获来自PET的挥发物,形成类炭结构。差分热重(DTG)和¹³C 固态NMR结果进一步证明,协同效应增强了共热解产物中的炭产率。PET与生物质的相互作用能够稳定炭中的自由基,增加自由基的浓度,从而降低了PET在较低温度下的降解速率。在400℃下,生物质的存在加速了PET的降解,同时多环芳烃(PAHs)显著增加。类似地,DORADO等^[52]也报道了PET与生物质在共热解过程中萘类物质具有较高选择性。进一步地,GHORBANNEZHAD等^[53]提出PET与生物质共热解时的炔池机理与Diels-Alder反应的结合能够生成芳烃(如BTX),如图3所示。

此外,ANSAH等^[54]研究了市政固废中木材、纸张和PET的共热解。结果表明,当生物质在混合物中占主导地位时,生物质与PET之间的相互作用显著增强。例如,在生物质与PET的70:30混合物中,协同效应明显高于50:50或30:70的混合比例。这一结果与MISHRA等^[55]的研究相一致。后者也发现生物质与PET的3:1混合比例的协同效应高于1:1的混合比例。然而,随着PET塑料含量的增加,生物质与PET混合物的共热解所需的能量也随之增加,这是因为PET的热解过程所需的能耗高于生物质。此外,ANSAH等^[54]的研究还表明,在280℃下对市政固废进行30 min的预处理可以增强木材与PET的混合与相互作用。然而,相比未经处理的混合物,预处理后的混合物共热解所需的能量增加了约4倍。因此,进一步研究预处理对共热解过程的影响对于

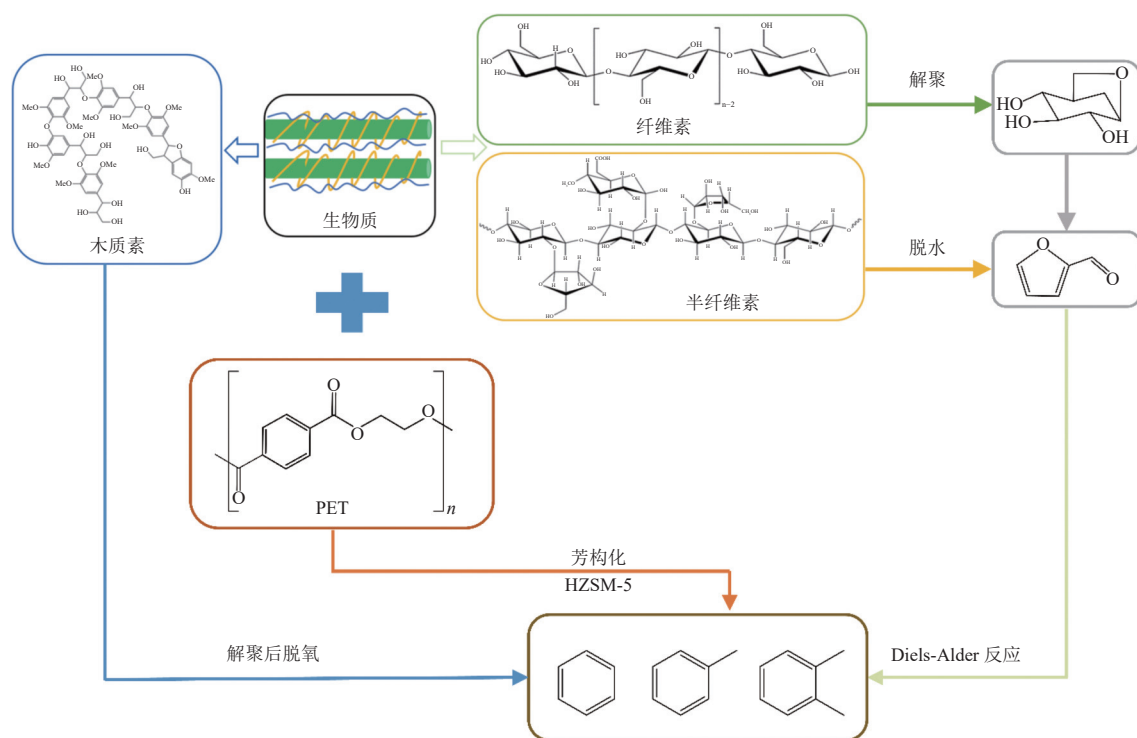


图3 提出的 PET 与固体生物质共热解反应途径^[53]

Fig. 3 Possible co-pyrolysis reaction routes of PET and solid biomass^[53]

实现能量回收的优化具有重要意义。CUPERTINO 等^[56]研究了加热速率以及生物质与 PET 混合比例对热解油理化性质的影响,重点探讨了低 PET 比例(低于 25%)的影响。研究发现,随着生物质中 PET 比例的增加,热解油密度逐渐降低;而加热速率的增加则会降低热解油的 pH。因此,较低的加热速率和 PET 比例往往会增加热解油的黏度。研究还指出生物质与 PET 共热解能够用于生产高值化学品,例如邻苯二甲酸二甲酯,该化合物在化妆品行业中具有重要应用价值。

此外,CHATTOPADHYAY 等^[17]研究了在催化剂作用下,废纸与塑料混合物(包括高密度聚乙烯、聚丙烯和 PET)的共热解过程。实验中使用 40% Co/30% CeO₂/30% Al₂O₃ 作为催化剂,在生物质与塑料以 5 : 1 比例混合的情况下,氢气产率高达 47%(体积分数)。随着钴负载量的增加,催化性能进一步提升。

3.2 PET 与其他塑料共热解

生活和工业塑料废弃物通常为复杂混合物,如塑料瓶主要由 PET 和聚丙烯(PP)组成,瓶身主要成分为 PET,瓶盖主要为 PP;塑料包装则含有 PET 与聚乙烯(PE)等多种成分。由于这些废弃物的组成复杂,单一塑料的热解回收面临技术挑战。研究 PET 与其他塑料的共热解不仅为处理混

合塑料废弃物提供有效资源化途径,还能利用不同塑料间的协同效应,减少副产物生成,从而增加高附加值产物的产量。当前,一些基于塑料混合物共热解技术的工厂已建成并投入使用,例如苏格兰的 BP 聚合物裂解工艺^[57]专注于处理塑料废弃物,年处理能力达 2.5 万 t,原料组成包括聚烯烃、聚苯乙烯(PS)、PET 和聚氯乙烯(PVC)。该工艺通过粒度减小处理,采用流化床反应器在 500 °C 的无氧条件下进行反应,聚合物链在此过程中被气化,并随流化气体离开反应床。

PET 与 PE 混合物的共热解被广泛研究。XUE 等^[58]在微型反应器中使用 HZSM-5 催化剂对 PE 和 PET 进行催化共热解,观察到明显的相互作用效应,包括苯和烷基苯的生成量增加,固体残留物、C₁~C₅ 烷烃/烯烃和 CO₂ 生成量减少。这一发现为混合塑料的共热解提供了新的见解。类似地,OKONSKY 等^[32]研究了 PET 与低密度聚乙烯(LDPE)在分子筛催化下的共热解。与 HZSM-5 和 H-Beta 催化剂相比,LDPE 和 PET 在 HY 催化剂作用下共热解时烷基苯的产量最大,同时 C₅~C₁₀ 烷烃和烯烃的百分比也最高。这表明 HY 催化剂具有将 LDPE 和 PET 的混合废料转化为高值液体燃料的潜力。此外,SNEGIREV 等^[59]的研究表明,在共热解过程中,PET 有助于降低高密度

聚乙烯(HDPE)的降解温度。AL ASADI 等^[60]发现,使用分子筛负载金属催化剂对 50%/50% PE/PET 混合物进行热解时,液体产率可高达 52.9%。

ADNAN 等^[61]重点研究了 PET 与聚苯乙烯(PS)在锌催化剂(Zn, ZnO 和 ZnCl₂)存在下的共热解过程。研究指出,随着 PET 含量的增加,液态产物的产率逐渐下降,而气体产物的比例则增加。GC-MS 分析表明,单环芳烃(C₆-C₉ 组分)是主要产物,且 PET 比例的增加导致苯乙烯二聚体、苯乙烯低聚物及其他新的含氧烃的浓度上升。这一研究揭示了 PET 与 PS 之间的相互作用,尤其在 10% PET 含量的混合物中,液体产物及其组分的产率达到了最大。

在蒸汽气氛下热解 PET 是一种有效减少杂质并提高对苯二甲酸(TPA)产率的方法,但其产率仍低于理论最大值。为此,SONG 等^[62]通过蒸汽辅助共热解 PET 与 PP,进一步优化了该过程。研究发现,PP 的加入抑制了 PET 的过度裂解,促进了 PP 的完全裂解并生成气体产物。这些气体产物中含有大量烯烃单体,同时 CO₂ 的比例显著降低,不仅提高了资源回收效率,还减少了碳排放。通过对共热解产物的分析以及将实测数据与理论预测进行对比,探讨了共热解的反应机理。结果表明,TPA 对 PP 的热解具有促进作用,这是因为 TPA 作为一种热稳定性较高的布朗斯特酸,能够在 PP 热解过程中提供酸性催化位点。此外,同位素追踪实验揭示了 PP 和 PET 之间存在一条新的氢转移反应路径。密度泛函理论模拟表明,氢转移发生在 PP 甲基上的活性氢与 PET 苯环上的氢之间,如图 4 所示。

总体来看,在混合塑料的热解过程中,富氢聚合物(如 PE、PP)和缺氢聚合物(如 PS、PET)之间

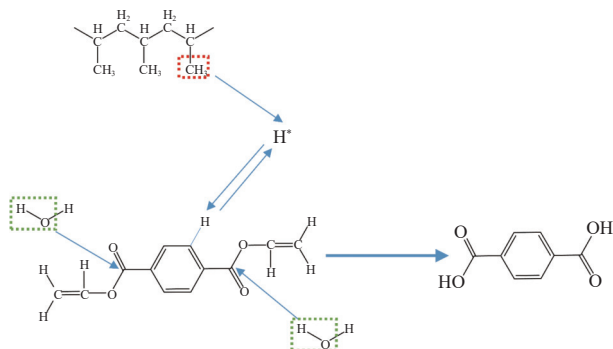


图 4 蒸汽辅助共热解 PET 和 PP 制备 TPA 的反应机理^[62]

Fig. 4 Reaction mechanism of the steam-assisted copyrolysis of PET and PP to generate TPA^[62]

存在协同反应。富氢聚合物作为氢供体,不仅促进了烯烃和芳烃的生成,还可以减少积炭,从而提高催化剂的稳定性。具体而言,PE/PP 衍生的烯烃在芳构化过程中释放的氢原子,可被 PET/PS 生成的苯自由基利用,从而提高单环芳烃(C₆-C₉)的产率。此外,烷烃/烯烃与苯自由基的直接反应也有助于生成烷基苯。

4 结论及展望

随着全球塑料污染日益严峻,PET 废弃物的处理与资源化利用已成为亟待解决的关键问题。通过对现有研究的总结与分析,本文概述了 PET 热解、催化热解及共热解技术的研究进展。通过热解,PET 可以分解为对苯二甲酸(TPA)、乙二醇(EG)等基础化学品,推动资源循环利用。尽管热解过程具有较短的反应时间和较宽的操作条件,PET 直接热解的产物选择性较低。催化热解的应用显著提高了 PET 热解的效率和目标产物的选择性,特别是在生成高附加值芳香族化合物方面具有明显优势。例如,沸石类催化剂(如 HZSM-5 和 H-Beta)可以促进芳烃的生成;价格更高的金属催化剂(如 Pd、NiO 和 ZnO)能进一步提高芳烃的产率;当使用廉价的 CaO 作为催化剂时,在热解过程中通入水蒸气也可极大地提高苯的收率。此外,PET 与生物质或其他塑料共热解技术因其协同效应,能够优化产物品质,并减少废弃物分离复杂性,成为提升固废管理效率的有效途径。尤其是 PET 与 PE 在沸石分子筛存在下的催化共热解,能观察到明显的正协同作用,极大地促进了苯和烷基苯的生成,具有广阔的工业应用前景。

然而,当前的研究仍存在一些不足和挑战。首先,尽管催化热解在提高产物选择性方面取得了显著进展,但催化剂的稳定性和重复使用性能仍需要进一步优化。此外,PET 与其他有机固废的共热解虽然展现出协同效应,但不同废弃物的热解特性差异较大,这需要在工艺设计和操作条件上进行更多的探索和改进。

未来的研究应聚焦于以下几个方面:一是优化催化剂的性能,特别是提高其耐久性和选择性,以降低催化剂成本并提高热解效率;二是深入研究 PET 与其他废弃物的共热解机制,探索最佳的废弃物配比和反应条件;三是开发高效的后续处理技术,改善热解油的理化性能,以实现其在燃料或

化学品生产中的广泛应用;四是探索新型的固废热解技术和设备,提升废弃物处理的规模化和工业化应用潜力。

参考文献 (References) :

- [1] NISTICÒ R. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry[J]. *Polymer Testing*, 2020, 90: 106707.
- [2] THOMSEN TB, ALMDAL K, MEYER AS. Significance of poly(ethylene terephthalate) (PET) substrate crystallinity on enzymatic degradation[J]. *New Biotechnology*, 2023, 78: 162-172.
- [3] DUAN Chenxingyu, WANG Zhen, ZHOU Bingzheng, et al. Global polyethylene terephthalate (PET) plastic supply chain resource metabolism efficiency and carbon emissions co-reduction strategies[J]. *Sustainability*, 2024, 16(10) : 3926.
- [4] ANDREASI BASSI S, TONINI D, SAVEYN H, et al. Environmental and socioeconomic impacts of Poly(ethylene terephthalate) (pet) packaging management strategies in the EU[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(1): 501-511.
- [5] ALEXANDER P, BERRI A, MORAN D, et al. The global environmental paw print of pet food[J]. *Global Environmental Change*, 2020, 65: 102153.
- [6] MURINGAYIL JOSEPH T, AZAT S, AHMADI Z, et al. Polyethylene terephthalate (PET) recycling: A review[J]. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2024, 9: 100673.
- [7] SCHYNS Z O G, SHAVER M P. Mechanical recycling of packaging plastics: A review[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2021, 42(3): 2000415.
- [8] VOLLMER I, JENKS M J F, ROELANDS M C P, et al. Beyond mechanical recycling: Giving new life to plastic waste[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(36): 15402-15423.
- [9] SUHAIMI N A S, MUHAMAD F, ABD RAZAK N A, et al. Recycling of polyethylene terephthalate wastes: A review of technologies, routes, and applications[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2022, 62(8): 2355-2375.
- [10] KOTOVA I B, TAKTAROVA Y V, TSAVKELOVA E A, et al. Microbial degradation of plastics and approaches to make it more efficient[J]. *Microbiology*, 2021, 90(6) : 671-701.
- [11] 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.
- [12] SHOJAEI B, ABTAHI M, NAJAFI M. Chemical recycling of PET: A stepping-stone toward sustainability[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(12) : 2912-2938.
- [13] STRAKA P, BIČÁKOVÁ O, ŠUPOVÁ M. Slow pyrolysis of waste polyethylene terephthalate yielding paraldehyde, ethylene glycol, benzoic acid and clean fuel[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 198: 109900.
- [14] DIMITROV N, KRATOFIL KREHULA L, PTIČEK SIROČIĆ A, et al. Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(5): 972-979.
- [15] MISHRA R, KUMAR A, SINGH E, et al. Recent research advancements in catalytic pyrolysis of plastic waste[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(6) : 2033-2049.
- [16] PENG Yujie, WANG Yunpu, KE Linyao, et al. A review on catalytic pyrolysis of plastic wastes to high-value products[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 254: 115243.
- [17] CHATTOPADHYAY J, PATHAK T, SRIVASTAVA R, et al. Catalytic co-pyrolysis of paper biomass and plastic mixtures (HDPE (high density polyethylene) , PP (polypropylene) and PET (polyethylene terephthalate)) and product analysis[J]. *Energy*, 2016, 103: 513-521.
- [18] VO T A, TRAN Q K, LY H V, et al. Co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and plastics: A comprehensive study on pyrolysis kinetics and characteristics[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 163: 105464.
- [19] YOSHIOKA T, GRAUSE G, EGER C, et al. Pyrolysis of poly(ethylene terephthalate) in a fluidised bed plant[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 86(3): 499-504.
- [20] 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.
- [21] 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(2): 694-706.
- [22] BEDNAS M E, DAY M, HO K, et al. Combustion and pyrolysis of poly(ethylene terephthalate). I. The role of flame retardants on products of pyrolysis[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1981, 26(1): 277-289.
- [23] ARTETXE M, LOPEZ G, AMUTIO M, et al. Operating conditions for the pyrolysis of poly-(ethylene terephthalate) in a conical spouted-bed reactor[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(5): 2064-2069.
- [24] DZIWIŃSKI E J, IŁOWSKA J, GNIADY J. Py-GC/MS analyses of poly(ethylene terephthalate) film without and with the presence of tetramethylammonium acetate reagent. Comparative study[J]. *Polymer Testing*, 2018, 65: 111-115.
- [25] GRAUSE G, HANDA T, KAMEDA T, et al. Effect of temperature management on the hydrolytic degradation of PET in a calcium oxide filled tube reactor[J]. *Chemical Engi-*

- neering Journal, 2011, 166(2): 523-528.
- [26] ALLAN R J P, FORMAN R L, RITCHIE P D. Studies in pyrolysis. Part IV. Model systems for the pyrolysis of poly(ethylene terephthalate) and allied polyesters[J]. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1955: 2717.
- [27] FENG Shi, ZHEN Zongao, XU Xu, et al. Insight into the competitive reaction mechanism of polyethylene terephthalate (PET) pyrolysis by ReaxFF-based reactive molecular dynamics simulation[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2024, 40(1-4): 105462.
- [28] KUMAR R, STREZOV V. Thermochemical production of bio-oil: A review of downstream processing technologies for bio-oil upgrading, production of hydrogen and high value-added products[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 135: 110152.
- [29] NANDANWAR S U, RATHOD S, BANSAL V, et al. A review on selective production of acetophenone from oxidation of ethylbenzene over heterogeneous catalysts in a decade[J]. *Catalysis Letters*, 2021, 151(7): 2116-2131.
- [30] LI Liang, VERMEIRE F H, VAN DE VIJVER R, et al. Maximizing the production of high-value chemicals *via* fast-pyrolysis of lignin-engineered poplars: Impact of cinnamyl alcohol dehydrogenase 1 (hpCAD) downregulation[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 171: 105974.
- [31] WANG Chenxi, LEI Hanwu, QIAN M, et al. Application of highly stable biochar catalysts for efficient pyrolysis of plastics: A readily accessible potential solution to a global waste crisis[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(9): 4614-4624.
- [32] OKONSKY S T, JAYARAMA KRISHNA J V, TORAMAN H E. Catalytic co-pyrolysis of LDPE and PET with HZSM-5, H-beta, and HY: Experiments and kinetic modelling[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2022, 7(10): 2175-2191.
- [33] 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[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(2): 2492-2500.
- [34] DU Shoucheng, VALLA J A, PARNAS R S, et al. Conversion of polyethylene terephthalate based waste carpet to benzene-rich oils through thermal, catalytic, and catalytic steam pyrolysis[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(5): 2852-2860.
- [35] PARK C, KIM S, KWON Y, et al. Pyrolysis of polyethylene terephthalate over carbon-supported Pd catalyst[J]. *Catalysts*, 2020, 10(5): 496.
- [36] NASUTION F, HUSIN H, MAHIDIN, et al. Conversion of pyrolysis vapors derived from non-biodegradable waste plastics (PET) into valuable fuels using nickel-impregnated HZSM5-70 catalysts[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 273: 116440.
- [37] JIA Hang, BEN Haoxi, LUO Ying, et al. Catalytic fast pyrolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) with zeolite and nickel chloride[J]. *Polymers*, 2020, 12(3): 705.
- [38] 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]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 134: 621-631.
- [39] VALIZADEH S, PYO S, KIM Y M, et al. Production of aromatics fuel additives from catalytic pyrolysis of cow manure over HZSM-5, HBeta, and HY zeolites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 137971.
- [40] ZHANG Min, RESENDE F L P, MOUTSOLOU A. Catalytic fast pyrolysis of aspen lignin *via* Py-GC/MS[J]. *Fuel*, 2014, 116: 358-369.
- [41] KANTARELIS E, YANG W, BLASIAK W. Effect of zeolite to binder ratio on product yields and composition during catalytic steam pyrolysis of biomass over transition metal modified HZSM-5[J]. *Fuel*, 2014, 122: 119-125.
- [42] WANG Kaige, JOHNSTON P A, BROWN R C. Comparison of *in situ* and ex-situ catalytic pyrolysis in a micro-reactor system[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 173: 124-131.
- [43] BRIDGWATER A V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2012, 38: 68-94.
- [44] BLOCK C, EPHRAIM A, WEISS HORTALA E, et al. Co-pyrogasification of plastics and biomass, a review[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2019, 10(3): 483-509.
- [45] WANG Zhiwei, BURRA K G, LEI Tingzhou, et al. Co-pyrolysis of waste plastic and solid biomass for synergistic production of biofuels and chemicals-a review[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2021, 84: 100899.
- [46] 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.
- [47] ANANDARAM H, SRIVASTAVA B K, VIJAYAKUMAR B, et al. Co-pyrolysis characteristics and synergistic interaction of waste polyethylene terephthalate and woody biomass towards bio-oil production[J]. *Journal of Chemistry*, 2022, 2022: 3699076.
- [48] ÖZSİN G, PÜTÜN A E. A comparative study on co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polyethylene terephthalate, polystyrene, and polyvinyl chloride: Synergistic effects and product characteristics[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 205: 1127-1138.
- [49] CHEN Lin, WANG Shuzhong, MENG Haiyu, et al. Study on gas products distributions during fast co-pyrolysis of paulownia wood and PET at high temperature[J]. *Energy Procedia*, 2017, 105: 391-397.

- [50] ÇEPELIOĞULLAR Ö, PÜTÜN A E. Products characterization study of a slow pyrolysis of biomass-plastic mixtures in a fixed-bed reactor[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 110: 363-374.
- [51] KO K H, RAWAL A, SAHAJWALLA V. Analysis of thermal degradation kinetics and carbon structure changes of co-pyrolysis between macadamia nut shell and PET using thermogravimetric analysis and ¹³C solid state nuclear magnetic resonance[J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 86: 154-164.
- [52] DORADO C, MULLEN C A, BOATENG A A. Origin of carbon in aromatic and olefin products derived from HZSM-5 catalyzed co-pyrolysis of cellulose and plastics *via* isotopic labeling[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 162: 338-345.
- [53] GHORBANNEZHAD P, PARK S, ONWUDILI J A. Co-pyrolysis of biomass and plastic waste over zeolite- and sodium-based catalysts for enhanced yields of hydrocarbon products[J]. *Waste Management*, 2020, 102: 909-918.
- [54] ANSAH E, WANG Lijun, SHAHBAZI A. Thermogravimetric and calorimetric characteristics during co-pyrolysis of municipal solid waste components[J]. *Waste Management*, 2016, 56: 196-206.
- [55] MISHRA R K, SAHOO A, MOHANTY K. Pyrolysis kinetics and synergistic effect in co-pyrolysis of Samanea saman seeds and polyethylene terephthalate using thermogravimetric analyser[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 289: 121608.
- [56] CUPERTINO G F M, DA SILVA Á M, PEREIRA A K S, et al. Co-pyrolysis of biomass and polyethylene terephthalate (PET) as an alternative for energy production from waste valorization[J]. *Fuel*, 2024, 362: 130761.
- [57] AL SALEM S M, LETTIERI P, BAEYENS J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW) : A review[J]. *Waste Management*, 2009, 29(10): 2625-2643.
- [58] XUE Yuan, JOHNSTON P, BAI Xianglan. Effect of catalyst contact mode and gas atmosphere during catalytic pyrolysis of waste plastics[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 142: 441-451.
- [59] SNEGIREV A Y, HANDAWY M K, STEPANOV V V, et al. Pyrolysis and combustion of polymer mixtures: Exploring additivity of the heat release rate[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 161: 245-259.
- [60] AL ASADI M, MISKOLCZI N. Pyrolysis of polyethylene terephthalate containing real waste plastics using Ni loaded zeolite catalysts[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018, 154: 012021.
- [61] ADNAN, SHAH J, JAN M R. Thermo-catalytic pyrolysis of polystyrene in the presence of zinc bulk catalysts[J]. *Journal of the [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(5): 2494-2500.
- [62] SONG Kuntong, LI Yi, WANG Nan, et al. Co-pyrolysis mechanism of PP and PET under steam atmosphere[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 173: 106033.