

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

聚丙烯废塑料热解制可再生燃料中试研究

史星杉^{1,2}, 李伏政^{1,2}, 李昕宇^{1,2}, 朴玮玲², 邓凯², 陈舟海³, 薛伟洋², 何纪统³, 何松波^{1,2}

(¹ 南京工业大学能源科学与工程学院可循环碳国际联合实验室, 江苏 南京 211816; ² 中国科学院大连化学物理研究所环境催化工程研究组, 辽宁 大连 116023; ³ 大连兴环能源科技有限公司, 辽宁 大连 116317)

摘要: 聚丙烯废塑料热化学回收是缓解塑料污染与实现资源循环的关键。热解技术可将聚丙烯转化为液态塑料热解油, 但实际废塑料产生的热解油杂质含量高、烯烃与芳烃富集, 无法直接用作可持续燃料。本研究构建了“热解-精馏-加氢”的组合工艺, 并验证了该技术路线的工程放大可行性与产物定向提质潜力。间歇式回转窑中试装置中聚丙烯废塑料热解实验结果表明, 在 600°C 热解温度下, 热解油收率约 65 wt.%, 固体收率约 13 wt.%. 然而, 该热解油中氯、硅、磷等杂质含量严重超标。热解油常压精馏实验富集了碳数分布与航空煤油及轻柴油吻合的 C₁₀-C₁₃ 馏分, 收率约 14.6 wt.%. 然而, 其中烯烃及甲基萘含量较高, 分别为 8.5 wt.% 及 14.2 wt.%. 该馏分催化加氢实验结果表明, 在 350°C 加氢温度和使用 Ni-Mo/Y312 催化剂条件下, 液体收率高达 96.5 wt.% 以上, 产物由棕红色变为无色透明, 烯烃含量由 85.3% 显著降低至 1.3 wt.%, 1-甲基萘和 2-甲基萘脱除率分别达到 90.3% 和 50.6%。本研究通过中试规模的“热解-精馏-加氢”全流程工艺验证, 为进一步开发废塑料制备可持续燃料的产业化技术提供了工艺参数和放大依据。

关键词: 废塑料; 热化学回收; 热解; 精馏; 加氢; 热解油

中图分类号: TQ 519; X 705

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-12

Pilot-scale pyrolysis of waste polypropylene to produce plastic pyrolysis oil

SHI Xingshan^{1,2}, LI Fuzheng^{1,2}, LI Xinyu^{1,2}, PIAO Weiling², DENG Kai², CHEN Zhouhai³, XUE Weiyang², HE Jitong³, HE Songbo^{1,2}

(¹ Joint International Research Laboratory of Circular Carbon, School of Energy Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, Jiangsu, China; ² Environmental Catalysis Engineering, Dalian Institute of Chemical Physics, Dalian 116023, Liaoning, China; ³ Dalian Xinghuan Energy Technology Co., Ltd., Dalian 116317, Liaoning, China)

Abstract: Chemical recycling of waste polypropylene (PP) is an essential method for tackling plastic pollution and supporting a circular economy. Pyrolysis can transform this waste into liquid plastic pyrolysis oil, which, however, contains contaminants and is usually rich in olefins and aromatics, making it unsuitable for direct use as fuel. This work demonstrates a "pyrolysis-distillation-hydrogenation" process and assesses its scalability and potential for product upgrading. Pilot-scale pyrolysis of waste PP in a 3-m³ rotary kiln at 600°C produced 65 wt.% oil and 13 wt.% solid residue. However, the derived plastic pyrolysis oil (PPO) contained extremely high levels of impurities, such as chlorine, silicon, and phosphorus. Consequently, the PPO was further distilled under atmospheric pressure, with particular emphasis on the concentrated C₁₀-C₁₃ fraction, which has a carbon-number range similar to that of

收稿日期: 2026-03-30 修回日期: 2026-05-20

通信作者: 朴玮玲(1994—), 女, 硕士, 助理研究员, piaoweiling@dicp.ac.cn; 何松波(1981—), 男, 博士, 研究员, songbohe@dicp.ac.cn

第一作者: 史星杉(1997—), 男, 硕士研究生, xingshan.shi@njtech.edu.cn

引用本文: 史星杉, 李伏政, 李昕宇, 朴玮玲, 邓凯, 陈舟海, 薛伟洋, 何纪统, 何松波. 聚丙烯废塑料热解制可再生燃料中试研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–12

Citation: SHI Xingshan, LI Fuzheng, LI Xinyu, PIAO Weiling, DENG Kai, CHEN Zhouhai, XUE Weiyang, HE Jitong, HE Songbo. Pilot-scale pyrolysis of waste polypropylene to produce plastic pyrolysis oil[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–12

jet fuel and diesel. This target fraction yield was 14.6 wt.%, but it still had high levels of olefins (8.5 wt.%) and methylnaphthalenes (14.2 wt.%). Therefore, subsequent catalytic hydrogenation over a Ni-Mo/Y312 catalyst at 350°C was performed to effectively upgrade this stream. This led to a change in the oil from reddish-brown to water-white, with a yield exceeding 96.5 wt.%, and a significant reduction in olefin content from 85.3% to 1.3 wt.%. Additionally, the removal rates for 1-methylnaphthalene and 2-methylnaphthalene were 90.3% and 50.6%. This pilot-scale validation of the "pyrolysis-distillation-hydrogenation" process provides essential parameter data and serves as a reference for scaling up, supporting the industrial implementation of chemical recycling of waste plastics.

Keywords: waste plastics; chemical recycling; pyrolysis; distillation; hydrogenation; pyrolysis oil

引 言

塑料因其轻质、耐用、廉价和优异的加工性能,在包装、建筑、汽车和医疗等领域获得了广泛应用^[1,2]。然而,塑料制品使用寿命短且在废弃后极难自然降解,导致了日益严峻的环境污染与资源浪费问题。预计到2050年,将有120亿吨塑料废弃物进入填埋场或自然环境^[3],全球塑料废弃物的回收率仅10%^[4,5]。废塑料的可持续管理与资源化利用是当前全球性的环境与资源挑战^[6]。

聚丙烯(PP)作为产量最大的通用塑料之一,其废弃物的高效回收利用尤为紧迫。传统的物理回收^[7](如熔融造粒)易导致材料性能劣化,属于降级循环^[8]。相比之下,化学回收,特别是热解技术,可将聚丙烯废塑料转化为液体燃料、化工原料或聚合单体,被视为实现其高值化资源循环的有效途径,近年来受到学术界与工业界的广泛关注^[9]。

实验室规模的废塑料热解制塑料热解油研究已较为充分,相关研究多在克级或毫克级热解装置上进行。这些工作多围绕热解机理、反应动力学、催化剂开发及产物调控展开,从原理上验证了通过热化学过程将聚丙烯等聚烯烃转化为烃类油品的可行性^[10]。然而,实验室研究通常基于简化体系与理想条件,所得结论在向工程实践转化时面临诸多挑战。一方面,在工程放大过程中,反应器内显著的传热限制会引发温度不均和局部结焦等问题,可能导致热解油收率、品质及组成偏离小试预期^[11]。另一方面,真实废塑料原料成分复杂,并含有聚氯乙烯(PVC)、添加剂和无机填料等杂质,导致热解油中氯、硅、磷和氮等有毒元素高度富集,远超现代炼化装置进料限值,成为制约其直接资源化利用的核心瓶颈^[12]。此外,即便通过工艺优化得到的塑料热解油,其通常富含不饱和烯烃及以甲基萘为代表的多环芳烃,导致其氧化安定性差和十六烷值低,无

法直接用作可替代燃料^[13]。

针对上述挑战,本研究构建“热解-精馏-加氢”的集成工艺路线。其中,精馏可实现目标馏分(如与商用轻质燃油相匹配的C₁₀~C₁₃组分)的富集与分离;催化加氢则是深度脱除杂质、饱和烯烃、并使多环芳烃加氢开环的关键步骤^[14]。尽管已有研究尝试对热解油进行催化加氢提质,但多以实验室纯化油或模拟组分为原料,缺乏以规模化生产的、成分复杂的实际工业级塑料热解油的工艺验证。因此,在从“实验室可行”迈向“工业化可行”的过程中,亟需开展基于中试规模的系统研究,以考察工艺的工程放大效应,并评估实际废塑料杂质体系对下游分离与催化提质工艺的影响,为产业化提供可靠的设计依据和数据支撑。

基于此,本研究采用实际聚丙烯废塑料原料,系统验证该“热解-精馏-加氢”工艺路径的工程放大可行性及其应对复杂实际废塑料的热化学回收和热解油的提质能力。具体研究工作包括:

(1)在3m³间歇式回转窑中试装置上进行放大实验,制备废塑料热解油,重点考察工程强化措施对产物收率与性质的影响;

(2)针对中试热解油轻质化但杂质含量高的特点,采用常压精馏切割出C₁₀~C₁₃目标馏分;

(3)在固定床反应器中对该馏分进行催化加氢提质,详细考察其组成变化。

本研究从工程放大与实际原料等角度,对废塑料热化学回收制可持续燃料进行系统性验证与评估。所获得的中试运行数据、产物特性分析及提质效果,将为该技术路线的进一步工业化示范与产业化推广提供依据,推动废塑料热化学回收从实验室研究迈向实际工程应用。

1 实验材料和方法

1.1 材料

原料:聚丙烯废塑料(PP)原料由大连兴环能源科技有限公司提供。

催化剂: Ni-Mo/Y312加氢催化剂购于山东登卓化工有限公司。该催化剂以含有Y型分子筛的复合

γ - Al_2O_3 为载体,采用共浸渍法制备,活性金属组分NiO与 MoO_3 分别为3~8 wt.%与11~13 wt.%,比表面积约 $150\text{ m}^2/\text{g}$,孔容约 $0.4\sim 0.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 。

1.2 废塑料热解

中试实验在 3 m^3 间歇式回转窑热解装置中进行。如图1所示,该中试系统由热解反应、油气分离、多级冷凝回收及尾气处理四大单元构成。

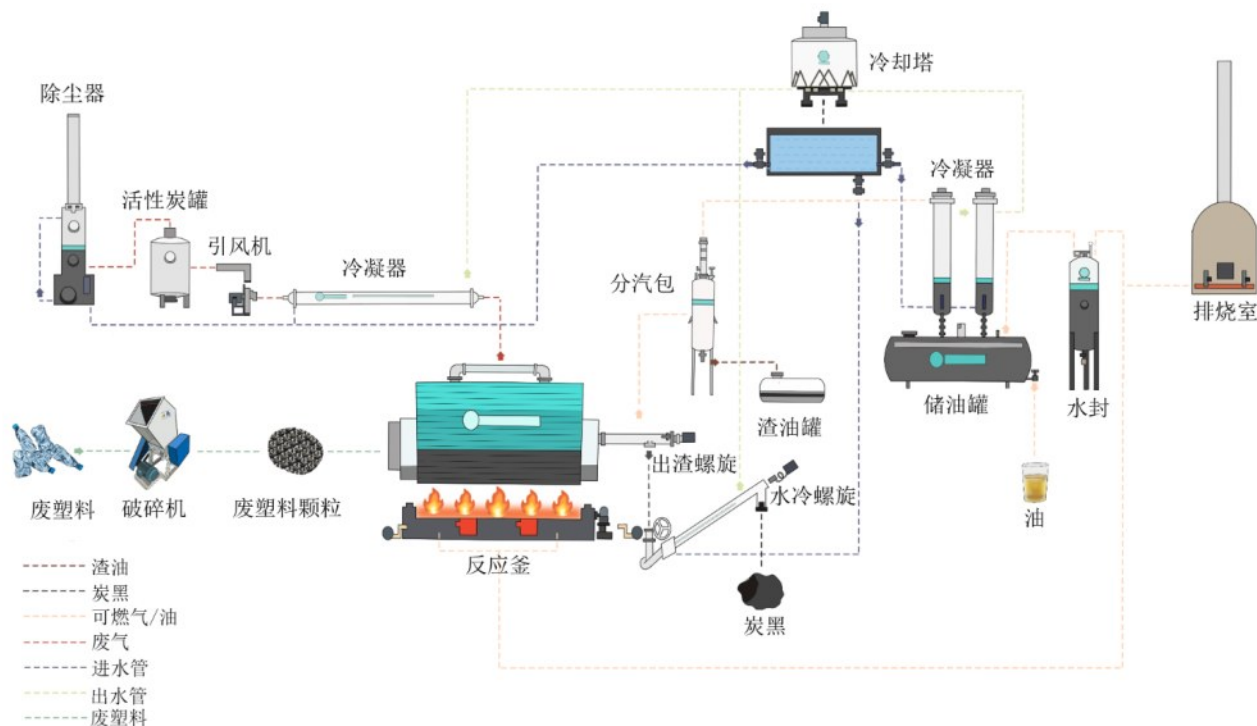


图1 中试规模废塑料热解工艺流程图

Fig. 1 Schematic diagram of the pilot-scale waste plastic pyrolysis

热解反应在由外部供热(柴油/天然气)的回转窑反应器内进行,系统保持无氧环境。反应器内部设有机械链条旋转组件,可动态搅动物料,强化传热并抑制局部结焦。生成的热解气首先进入分汽包,该设备作为连接反应釜与后段冷凝系统的物理枢纽,主要依托温度梯度与重力沉降,对初级热解气进行初步分离。其中,沸点较高、未完全裂解的重质大分子(重油与夹带的蜡状物)在此处率先冷凝,并经底部的排渣螺旋反转机构强制回流至高温炉膛内,经历极其关键的二次深度裂解,从而最大程度保障了轻质目标油品的最终收率;而较轻的气相组分则顺利逸出,进入后续冷凝单元。

冷凝系统采用管式与塔式水冷冷凝器串联,将可凝组分冷凝为液态热解油。不可凝气体(主要为 $\text{C}_1\text{-C}_4$)具有较高热值,被循环送回燃烧室作为供热

燃料,以实现系统热能的闭环利用。燃烧烟气经水冷降温、活性炭吸附及布袋除尘等多级净化处理后排放,满足环保要求。

考虑到热解反应器具有较大的长径比,在加热炉膛内沿轴向设置多个热电偶测温点。其中,靠近进料端的加热区称为“左炉膛”,靠近出料端的加热区称为“右炉膛”。通过对比两者温度,可以有效评估炉内的传热效率与温度均匀性。

中试实验运行参数如下:炉膛加热区温度设定为 600°C (由左、右炉膛热电偶监测)、整个反应周期内,反应器内部的最大相对压力为 3350 Pa ,废塑料进料量: 1000 kg 。

1.3 废塑料热解油精馏

精馏分离实验在常压填料精馏装置(图2)中进行。该装置核心为一段 $\Phi 57\times 3\text{ mm}$ 、总高约 2 m 的

316L不锈钢精馏塔,塔体分为两节,内装填 $\Phi 3$ mm的 θ 环填料。塔壁采用伴热带保温,并通过温控仪表实现精确控温。塔釜、塔顶及塔身设有多点温度与压力监测。

取6.86 kg中试热解油加入塔釜,在常压下进行程序升温精馏。通过监测塔顶温度,依次截取并收集室温(RT)–90℃、90–120℃、120–150℃、150–170℃及170–230℃五个窄馏分,用于后续分析与加氢实验。

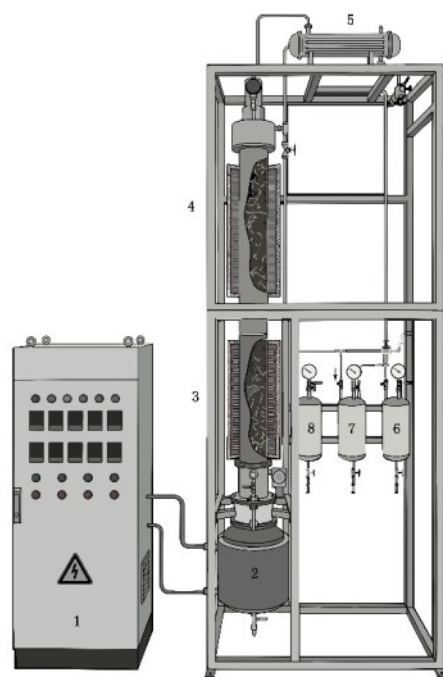


图2 精馏装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the distillation unit

注:1—控制柜;2—塔釜;3—下塔节;4—上塔节;5—冷凝器;6、7、8—馏分收集罐

1.4 C_{10} – C_{13} 馏分加氢

上述精馏分离所得 C_{10} – C_{13} 馏分在图3所示的固定床加氢反应装置中进行催化加氢实验。称取10 mL(约7.69 g)Ni–Mo/Y312催化剂,装填于反应管恒温区,上下两端以石英砂填充。

实验开始先对催化剂进行预硫化处理。在压力3.5 MPa、氢气流速200 mL/min的气氛下,以10℃/h的升温速率将床层温度由室温升至200℃,并恒温保持2 h,以去除催化剂表面吸附水及部分杂质。随后,启动进料泵注入含2.5 wt.% 二甲基二硫醚(DMDS)的环己烷硫化液,进液速率为0.3 mL/min,继续以10℃/h的升温速率将反应器温度升至350℃,并在此温度下恒温硫化4 h。

硫化结束后,将进料切换为 C_{10} – C_{13} 馏分原料油,加氢工艺条件为:反应温度350℃、压力3.5 MPa、氢油比600:1、体积空速0.5 h⁻¹。系统稳定运行2 h后开始收集产物,运行时间为48 h。热解油经冷凝分离器进行收集,气相收集于5 L单阀铝箔采样袋。

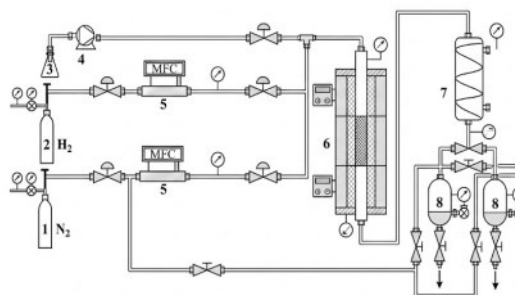


图3 加氢装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the hydrogenation unit

注:1—氮气罐;2—氢气罐;3—原料罐;4—油泵;5—质量流量计;6—固定床反应器;7—冷凝分离器;8—样品储料罐

1.5 分析方法

热解实验收集到的废塑料热解油和热解炭的收率(wt.%)通过以下公式计算:

$$\text{质量收率} = \frac{\text{收集到的产品质量}}{\text{原料质量}} \times 100\%$$

废塑料PP原料的工业分析依据国家标准《GB/T 212-2008 煤的工业分析方法》和《GB/T 1574-2007 煤的灰成分分析方法》进行,其中,挥发分采用马弗炉在900℃、隔绝空气条件下严格恒温处理7min测定;灰分测定则是将样品在充足空气氛围下程序升温至815℃并持续灼烧至恒重,随后对所得灰渣进行无机成分分析。

原料及热解炭的成分分析采用日本岛津公司EDX-7200型能量色散X射线荧光光谱仪(XRF)进行。仪器配备有Rh靶X射线管(工作电压50 kV,电流1mA)及高分辨率硅漂移探测器(SDD)。样品经压片制成20 mm圆片,在氦气氛围(纯度99.99%)下,采用0.3 mm准直器测试。通过基本参数法结合Compton归一化校正基体效应,并选用NIST SRM2781(工业污泥)标准物质建立校准曲线,全程使用PCEDX-Pro软件控制与分析。

废塑料热解油性质分析依据以下标准与仪器完成:

倾点:参照GB/T 3535-2006,采用大连石油仪器厂DSY-006E多功能低温测定器,样品经水浴预

热至45℃后置于分段冷却浴中按恒定速率降温,每降低3℃将试管倾斜观察3 s,以液面能够保持流动的最低温度记录为倾点。

终馏点:参照GB/T 6536-2010,采用DSY-003E石油产品馏程分析仪(大连石油仪器厂)进行。量取100 mL热解油进行常压蒸馏,主体阶段的冷凝液滴出速率控制在4~5 mL/min,在蒸馏末期,调节加热功率,使烧瓶内最后5 mL液体至终馏点的加热时间严格控制在3~5 min内,最终记录烧瓶底部液体完全汽化、且气相温度达到最高峰值时的读数作为终馏点。

氮含量:参照ASTM D5291-21,采用Vario MACRO cube元素分析仪(德国Elementar)测定,样品包裹于锡舟中在燃烧模式下进行测定。

硼、硅、磷含量:参照GB/T 23942-2009,采用美国VARIAN公司VISTA-PRO型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)测定,油样预先采用航空煤油按1:10的质量比例进行稀释,随后在射频功率1100~1300 W、等离子体Ar气流量15 L/min的稳定参数下完成ICP-OES激发测定。

氟离子含量:参照GB/T 34672-2017,采用赛默飞公司Dionex AS-DV型离子色谱仪测定,样品经900℃高温有氧燃烧,有机氟转化为氟化氢,以超纯水吸收、定容、过滤后用阴离子交换柱分离,15 mmol/L KOH淋洗,流速1.0 mL/min,外标法定量。

氯含量:参照ASTM D6443-24标准,将样品注入底部覆有高透射率聚酯薄膜的专用液体样品杯中,在高纯氮气吹扫气氛下运行,随后采用荷兰帕纳科公司Axios-Petro型波长色散X射线荧光光谱仪,扫描并精确测定氯元素的特征荧光强度。

废塑料热解油、精馏分离后馏分及催化加氢后特征产物在配备火焰离子化检测器(FID)和HP-PONA毛细管色谱柱的安捷伦7890A气相色谱仪上进行组分定量分析。样品经四氢呋喃/乙醇混合溶剂(体积比10:1)稀释,并经0.22 μm聚四氟乙烯(PTFE)针式过滤器过滤后进样。检测条件如下:氦气(Ar)为载气,柱前压恒定20 psi,进样量1 μL,分流比20:1,进样口与检测器温度分别设定为340℃和350℃。色谱柱升温程序为:初始温度40℃保持3 min,随后以10℃/min的速率程序升温至300℃。

热解炭的热值依据国家标准GB/T 384,采用MLR-8C型氧弹量热仪测定。其热解行为采用梅特勒-托利多TGA 2型热重分析仪上进行。称取约5~10 mg样品置于氧化铝坩埚中,在流量为50 mL/min的高纯氮气(纯度99.999%)氛围下,以10℃/min的升温速率从40℃加热至800℃。测试前采用空白基线扣除法校正浮力效应,并利用铜、锌、铝等标准金属的熔点对温度进行校准。实验数据采集与动力学分析通过仪器配套的STARe Evaluation软件完成。

2 实验结果与讨论

2.1 聚丙烯废塑料的工业与杂质分析

为明确废塑料PP原料的基本理化性质,对其进行了工业分析与XRF成分分析。结果如表1所示,原料挥发分高达93.16 wt.%,表明其具有较高的碳转化潜力。XRF分析进一步显示,无机杂质中以CaO为主(含量90.4 wt.%),主要源于真实回收的废塑料中混杂的碳酸钙(无机填料)或抗酸剂等工业添加剂^[15]。

表1 聚丙烯废塑料的工业与XRF分析结果(wt.%,干燥基)
Table 1 Proximate and XRF analysis of waste PP (wt.%, dry basis)

样品	工业分析			XRF分析						
	灰分	挥发分	固定碳	CaO	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	ZnO	其他
PP	5.7±1.1	93.16±1.2	1.14	90.4	5.3	2.4	0.7	0.5	0.1	0.6

2.2 聚丙烯废塑料热解中试试验

2.2.1 中试热解工艺性能评价 在中试试验开展前,为确定适宜热解温度,首先在实验室规模的模拟回转窑反应器中考察了热解温度对聚丙烯废塑料热解产物分布的影响。如图4所示,在450~650℃范围内,温度对油、炭、气三相产物的分布影响显著。热解油收率随温度升高呈先增后减趋势,在

550℃时达到峰值58.6 wt.%。与之相应,热解炭收率由30.6 wt.%下降至15.8 wt.%。该变化规律表明,在较低温度区间(如450~500℃)体系能量不足,重质组分裂解不彻底,导致固体残渣收率较高。当温度进一步升高至600~650℃,高温显著加剧了液相初级产物的二次裂解反应,使其更多地转化为不可凝小分子气体^[16],导致热解气收率从23.7 wt.%升至

30.6 wt.%。

尽管小试结果表明 550℃ 为热解油收率的理论最佳点,但在进行中试放大时,需综合考虑大型反应器内存在的传热梯度、物料混合不均及热滞后效应等因素^[17,18]。为确保炉膛中物料能迅速达到并维持有效的热解温度,同时补偿实际运行中的热损失,工程实践中通常将操作温度设定为略高于实验室最优值^[19,20]。因此,综合考虑热解效率、目标产物收率与工程可行性,选定 600℃ 作为中试热解的设定温度。

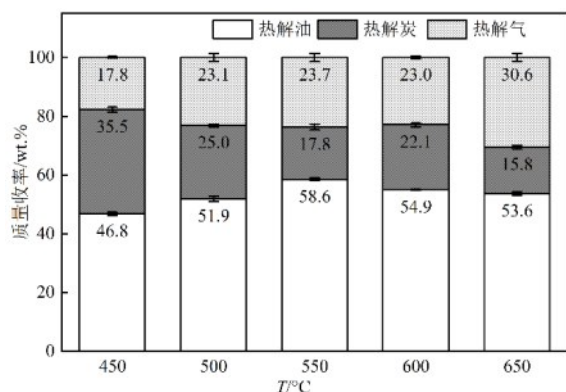


图4 不同热解温度下聚丙烯废塑料热解(小试)的三相产物收率

Fig. 4 Yields of oil, solid residue, and gas from lab-scale waste polypropylene pyrolysis at different temperatures

在 600℃ 的设定温度条件下,通过炉膛温度与压力的在线监测可清晰反映整个热解过程的 4 个特征阶段(图 5)。阶段 1:炉膛温度平稳升至约 450℃,分汽包温度缓慢上升至 100℃ 左右,此阶段主要脱除物料中的物理吸附水及低沸点杂质。阶段 2:炉膛温度越过 500℃ 时聚丙烯分子链发生剧烈断链,生成大量热解蒸气,分汽包温度迅速突破 200℃,加热系统切换为利用自产热解不可凝气体实现能量自给运行,冷凝器开始持续收集液态热解油。阶段 3:为促进残留重质组分的进一步转化,采取二次强化供热,使未完全裂解的重质组分深度裂解,瞬间产生大量小分子气体导致分汽包压力骤升至约 1400 Pa 的峰值。阶段 4:随着可反应物逐渐耗尽,各点温度与系统压力稳步下降至反应结束。需要说明的是,废塑料热解产生约 20 wt.% 的不凝气(该收率基于物料衡算差减法计算得出,即:气体总收率 = 100% - 液体收率 - 固体焦炭收率)。对该不凝气进行中间取样,并采用气相色谱分析,基于所配置的标准混合气体,采用面积归一化法对主要目

标产物进行定量分析。其标定组分的相对组成分别为:甲烷 12.3%、乙烷 14.3%、乙烯 6.6%、丙烷 6.4%、丙烯 43.4%、丁烯 11.8% 和氢气 5.3%。该热解不凝气在中试热解实验过程中被循环送回燃烧室作为替代燃料,从而实现废塑料热解系统热能的自给。

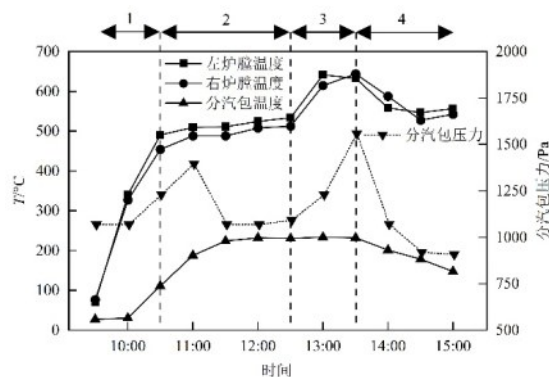


图5 聚丙烯废塑料中试热解过程中炉膛温度、分汽包温度与压力的变化曲线

Fig. 5 Furnace temperature, drum temperature, and pressure during pilot-scale pyrolysis of waste polypropylene

在此中试条件下,热解油收率达到 65 wt.% (图 6),相较于相同温度下的小试结果提升了 20%,并超过小试最佳收率(58.6 wt.%)。同时,固体收率显著降低至 13 wt.%,油固两相总质量收率达到 78 wt.%,表明中试系统在提升油品选择性及质量平衡方面具有强化作用。这一综合性能的提升主要归因于中试装置在工程层面的多项优化设计。首先,分汽包内设计实现了重油回流,使初次裂解产生的高沸点重质组分得以返回高温反应区进行深度再裂解,从而有效将重质组分转化为目标轻质油品。其次,采用的多级管壳式冷凝系统替代简易冷凝装置,大幅增加了换热面积与冷凝效率,能够有效冷凝并回收包括 C_5 - C_6 在内的轻质烃类,避免了其随不凝气逃逸。此外,反应器内集成的机械搅拌装置通过强制对流有效打破了物料的静态堆积,极大地强化了体系内的传热与传质效率,不仅使物料受热更均匀、裂解更彻底,更大幅降低了固体残炭的生成,从而保障了反应在设定温度下高效、稳定的进行。

综上所述,通过分汽包回流、高效冷凝及强化搅拌这三项工程措施的协同作用,中试装置实现了对反应路径与产物分布的有效调控,在放大规模下验证了更优异的热解效率、选择性与运行稳定性,

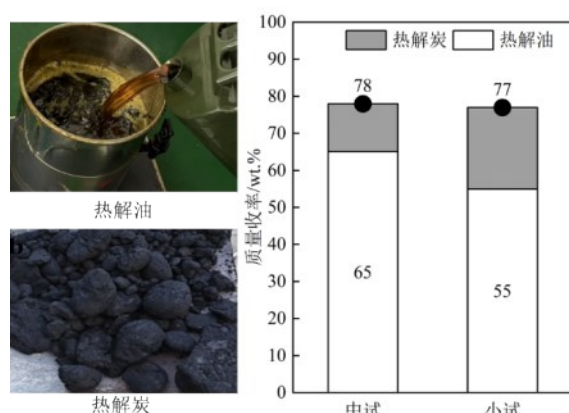


图6 聚丙烯废塑料中试热解产物及其收率

Fig.6 Pyrolysis products and their yields of pilot-scale pyrolysis of waste polypropylene

为后续的工业化工艺放大提供了关键依据。

2.2.2 热解油性质分析 在明确中试热解工艺可实现较高油品收率的基础上,对所得产物的质量进行系统分析,是评估其下游应用可行性的关键。由图6可见,所产热解油呈现深褐色至黑色,常温下具有较好的流动性。为评价其作为替代原料的潜力,对其关键理化性质及杂质含量进行了分析,结果如表1所示。

从宏观物理性质来看,该热解油展现出明确的轻质化特征。其倾点低至 -21°C ,远低于典型高蜡原油的限值,表明其具有优异的低温流动性,这有助于解决油品在储存、运输过程的凝固难题,可显著降低相关能耗^[21, 22]。同时,其终馏点仅为 366°C ,大幅低于商品油的数值(520°C),说明其沸程集中,主要由轻质和中质馏分构成,几乎不含沥青质与重质残渣。这一特性使其接近于轻质中间馏分油,可规避传统原油加工中高能耗的重质部分处理环节,显示出作为优质替代原料的潜力^[21-23]。

然而,与优异的物理性质形成鲜明对比的是,该热解油中杂质元素的含量严重超标,构成了其高值化利用的主要瓶颈。由表1可知,其氯含量高达 490 mg/kg ,其主要来源于原料中难以完全分拣的PVC及含氯添加剂。这些含氯组分在后续热加工或加氢过程中极易转化为氯化氢,导致设备严重腐蚀并使催化剂快速中毒失活。此外,氮含量同样偏高,主要源自塑料中的各类有机助剂。含氮组分是加氢过程中的强吸附组分,会竞争催化活性位,抑制脱硫与烯烃饱和等关键反应^[24]。同样地,硅(59 mg/kg)和磷(26 mg/kg)的含量均严重高于行业严格限值($<1\text{ mg/kg}$)。这些物质属于典型的永久性催化

剂毒物,极易在催化剂床层沉积,造成孔道堵塞与活性中心永久性失活^[21-23, 25]。

综上所述,聚丙烯废塑料中试热解油虽具有轻质、流动性强等优良物理性质,但富集的氯、氮、硅、磷等杂质元素含量严重制约其直接利用。这些杂质使得该油品无法满足现有可持续燃料生产系统对原料的纯度要求。为此,本研究通过后续高效的分离与精制手段,首先通过精馏切割获得杂质分布相对集中的特定馏分(如 $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{13}$ 馏分),再针对该馏分进行深度催化加氢精制,以实现杂原子的深度脱除与烃类组成的定向调控,从而将其转化为合格的可持续燃料或化学品原料。

表2 聚丙烯废塑料中试热解油的理化性质

Table 2 Physicochemical properties of the pyrolysis oil from pilot-scale pyrolysis of waste polypropylene

理化性质	中石化进料限值 ^[26-29]	中试热解油
倾点/ $^{\circ}\text{C}$	<35 (高蜡原油)	-21
终馏点/ $^{\circ}\text{C}$	>520 (含渣油)	366
含氮量/ mg/kg	<5000	<5000
含硼量/ mg/kg	<10	<1
含硅量/ mg/kg	<1	59
含磷量/ mg/kg	<1	26
含氯量/ mg/kg	$1\sim5$	490
含氟量/ mg/kg	<1	<1

2.2.3 热解炭性质分析 除液态热解油外,中试过程产生的固体热解炭同样展现出一定的资源化利用价值。如图6所示,所得热解炭外观呈黑色,形态主要为结构疏松的块状或颗粒状,机械强度较低。其燃烧热达到 6681 Kcal/kg ,接近于标准煤(7000 kcal/kg ^[23, 25]),表明其具备良好的燃料品质。

为评估热解炭的资源化潜力,对中试获得的热解炭进行了系统的组成与热行为分析,结果如图7所示。两种形态的热解炭均呈现典型的三段式失重,说明了形成的热解炭并非均一物质。首先在 200°C 以下均出现微量失重,对应于物理吸附水分的脱除^[30]。在 $300\sim600^{\circ}\text{C}$ 区间发生 $40\%\sim50\%$ 的显著失重此阶段主要对应于“软焦”(即石墨化程度低,热稳定性较差的有机碳质)的受热分解^[31]。 $600\sim800^{\circ}\text{C}$ 之间的失重则对应“硬焦”(即石墨化程度较高,结构更稳定的碳质)的分解^[32]。温度升至 800°C 以上后,持续的失重主要源于碳酸盐等无机组分的分解,最终残余的 $20\%\sim30\%$ 为无机灰分^[31]。这与XRF的分析结果(表3)相互印证。XRF检测表明,热解

炭中含有大量的钙、硅等无机元素,这与聚丙烯塑料加工中普遍添加的碳酸钙和滑石粉等填料成分相符。值得注意的是,块状炭在 300~600℃ 的失重明显高于颗粒炭,表明其含有更丰富的“软焦”组分;而颗粒炭在高温段(600~800℃)失重更显著,且最终灰分残留量更高,说明其碳结构以“硬焦”为主且无机物含量更高。

上述热行为揭示了原料中无机填料的分布与迁移是影响热解炭组成与结构的关键因素:填料在热解过程中可能起到“模板”或“屏障”作用,促使局部生成更多“硬焦”并富集于颗粒态产物中。这一认识不仅解释了实际废塑料热解固相产物的非均质性来源,也为通过调控原料(如填料种类与含量)或优化工艺条件来实现热解炭性质的定向调控提

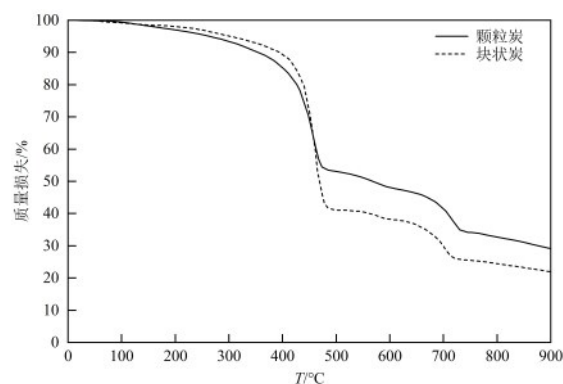


图7 不同形态热解炭的热重曲线

Fig.7 TGA weight-loss profiles of the pyrolysis char derived from waste polypropylene pyrolysis

供了依据,进而可拓展其作为固体燃料、功能性碳材料或矿物质回收载体的高值化应用途径。

表3 聚丙烯废塑料中试热解炭的XRF分析结果(干燥基)

Table 3 XRF results of the pyrolysis char derived from waste polypropylene pyrolysis (dry basis)

样品	CaO(wt.%)	TiO ₂ (wt.%)	SiO ₂ (wt.%)	Fe ₂ O ₃ (wt.%)	Cr ₂ O ₃ (wt.%)	Br(wt.%)	NiO(wt.%)	Cl(wt.%)	其他(wt.%)
热解炭	84.9	6.1	3.8	2.1	0.9	0.5	0.5	0.4	0.8

2.3 热解油精馏分离

前文分析指出,聚丙烯废塑料中试热解油轻质化特征显著,但杂质富集问题严重,其直接利用受到限制。为实现目标组分的富集并为后续催化提质提供合格原料,采用常压精馏对中试热解油进行精确切割。选取 230℃ 作为精馏终温,避免因温度过高导致的深度结焦的前提下,旨在最大化提取 C₁₀~C₁₃ 目标中间馏分。实验依次收集了常温(RT)~90℃、90~120℃、120~150℃、150~170℃ 及 170~230℃ 五个窄馏分。

精馏结果如图8所示。馏分颜色随沸程升高呈现从淡黄色到棕红色的渐变,直观反映了高沸点馏分中芳烃、共轭烯烃等生色团物质含量的增加^[14]。从收率分布看,沸点≤230℃ 总轻质馏出物总收率达 52.7%,这与中试热解油极佳的低温流动性与轻质化本征属性(表1)相符。其中,120~150℃ 的馏分收率最高,达 19.4%,GC 定量分析表明,其中主要组分为 C₆~C₈ 脂肪烃及芳香烃,在石油化工领域,该碳数范围的产物属于典型的轻石脑油组分^[33],可作为优质的化工原料或芳烃提取原料。此外,170~230℃ 馏分收率为 14.6%,其主体碳数分布在 C₁₀~C₁₃ 范围内,与航空煤油及轻柴油的碳数范围高度吻合^[34, 35]。

然而,对该目标馏分的 GC 定量分析揭示了其作为可持续燃料前驱体的关键问题:不饱和烯烃含

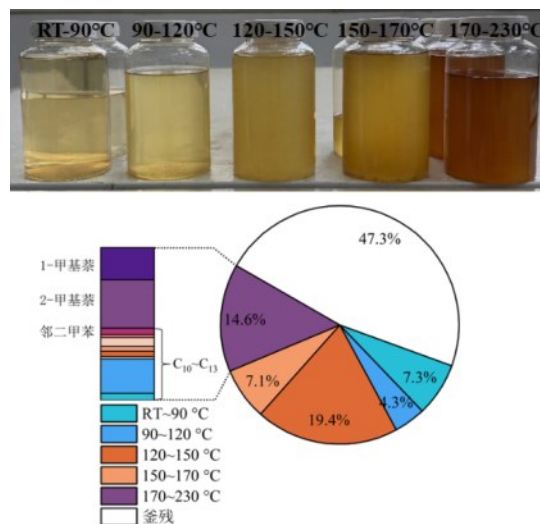


图8 聚丙烯废塑料热解油精馏各馏分及收率分布

Fig.8 Distillation fractions of waste polypropylene pyrolysis oil

量(8.5 wt.%)显著高于对应的饱和烷烃(3.1 wt.%),且 1-甲基萘和 2-甲基萘的含量合计高达 14.21 wt.%. 高烯烃含量易导致油品在储存中氧化生成胶质^[13],而高含量的甲基萘等双环芳烃则会严重劣化燃料的燃烧性能,导致十六烷值低、燃烧不完全及颗粒物排放增加^[36]。因此,精馏虽实现了按沸点物理分离和碳数富集,但所得 C₁₀~C₁₃ 馏分在化学组成上仍不能满足高品质可持续燃料对安定性和燃烧性能的要求。因此,本研究进一步通过催化加氢

这一化学转化途径,对烯烃进行深度饱和,并对芳烃(尤其是降低十六烷值的萘系物)进行选择性的加氢开环,最终将其转化为高稳定性和高燃烧品质的可持续燃料。

2.4 C₁₀-C₁₃馏分的催化加氢

为针对性地解决上述C₁₀~C₁₃馏分中烯烃与多环芳烃含量过高的问题,以其为原料,在连续固定床反应器中采用Ni-Mo/Y312商用催化剂进行催化加氢提质。选择工业上广泛应用的Ni-Mo/Y312商用催化剂进行加氢精制,主要基于两方面原因。首先,该催化剂是双功能催化剂,结合了Ni-Mo的加氢功能分子筛的裂化功能,能有效促进甲基萘等多环芳烃的加氢开环反应^[37]。其次,本实验所用的热解油精馏油富含大量末端烯烃(如1-十一烯烃)与多环芳烃(2-甲基萘等),相比于传统的Co-Mo系催化剂,硫化态的Ni-Mo双金属活性相具有更深度的加氢饱和能力,不仅能快速稳定活泼烯烃,而且在抗微量杂质毒害方面表现更优。此外,直接选用成熟的商用颗粒催化剂开展连续固定床评价,能够为后续的工业放大提供更为直接、可靠的工程数据支撑。

在350℃、连续稳定运行48 h的条件下,该催化体系表现出良好的反应稳定性,液体收率始终维持在96.5%左右。较高的液体收率表明,反应以高效的加氢饱和反应为主导,而非导致液体收率降低的C-C键断裂(裂化或氢解)反应^[38],这有利于目标馏分的最大化利用。

加氢效果首先直观地体现在产物物性的显著改善上。进料的深棕红色在加氢后完全消失,产物变为无色透明(图9)。这一变化直接证实,原料中作为主要生色团的共轭烯烃、多环芳烃等不饱和组分已被深度加氢饱和,转化为无色的环烷烃或链烷烃,从根源上消除了油品的色度与因不饱和键存在而导致的潜在胶质生成倾向。对加氢产物的GC定量分析(图9)也证实了这一点。首先,烯烃完成了深度饱和,C₁₀~C₁₃烯烃总含量从8.5 wt.%降至1.3 wt.%(降幅达85%),而对应的烷烃含量则从3.1 wt.%上升到8.2 wt.%(增幅达168%)。所有可检出的单烯烃含量均大幅降低,其中十一烯烃含量降幅高达83.9%,凸显了该催化剂对中间碳数烯烃具有优异的选择性加氢活性。烯烃分子中的C=C双键在Ni-Mo活性中心上高效加氢,生成相应的直链或支链烷烃。烯烃双键的饱和消除了油品中不稳定

的活性位点,这将极大提升其氧化安定性,满足长期储存与使用的需求。其次,芳香烃发生了显著的加氢转化。原料中含量突出的1-甲基萘(5.7 wt.%)和2-甲基萘(8.6 wt.%)在加氢后分别降至0.6 wt.%和4.2 wt.%,脱除率分别为90.3%和50.6%,且产物中未再检测到邻二甲苯。该转化过程遵循典型的稠环芳烃逐环加氢路径^[39]:甲基萘的芳香环通过 π 电子与催化剂边缘位置的配位不饱和位点(CUS)发生平面吸附^[40],经H₂高效解离生成的活泼的氢原子(H)攻击后,加氢生成甲基四氢萘(部分加氢产物),进一步加氢生成甲基十氢萘(全加氢产物)。这些饱和环烷烃还可能进一步发生选择性开环,生成链状烷烃。这解释了在甲基萘含量锐减的同时,对应碳数烷烃含量显著增加的现象。多环芳烃的加氢一方面大幅降低了导致燃烧积碳和颗粒物排放的前驱体含量^[41],另一方面生成的环烷烃和链烷烃是提高燃料燃烧质量的理想组分。值得注意的是,1-甲基萘的转化率显著高于2-甲基萘,这很可能与其分子在催化剂表面的吸附位阻差异有关,反映出该催化剂体系对芳烃加氢反应的结构选择性。

因此,通过Ni-Mo/Y312催化剂的加氢作用,成功将富含不稳定烯烃与多环芳烃的中间体定向转

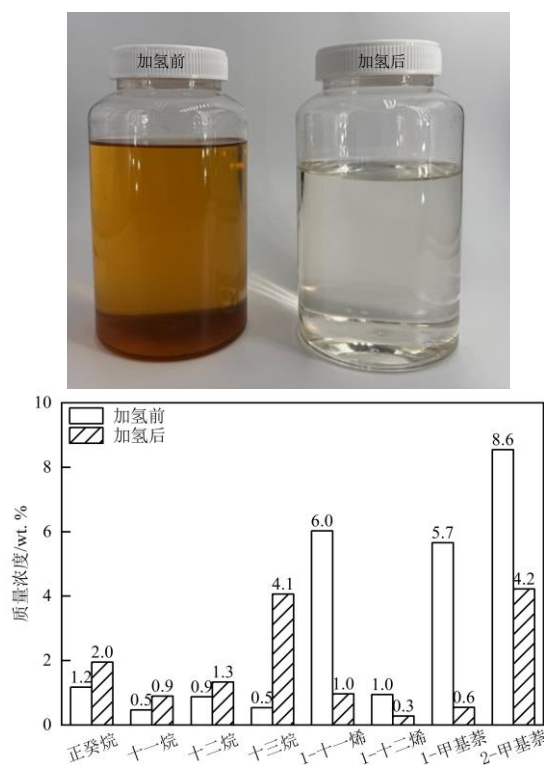


图9 C₁₀-C₁₃馏分催化加氢前后的外观及主要组分变化

Fig.9 Appearance and compositional changes of the C₁₀-C₁₃ fraction before and after catalytic hydrogenation:

化为以饱和烃为主的可持续液体燃料。催化加氢不仅显著改善了产物的颜色和稳定性等物理指标,更通过改变其分子组成,为最终获得高燃烧品质、低排放的可持续燃油以及优质化工原料提供了切实可行的技术路径。需要说明的是,加氢催化剂寿命一般都很长(文献报道可稳定运行超过75小时^[42, 43])。本研究仅开展了48小时的验证性实验,反应后催化剂的结构基本得以保持:氮气物理吸附结果(见表4)显示,其比表面积从137.13 m²/g降至123.96 m²/g,损失控制在10%以内,孔体积由0.41 cm³/g略降至0.36 cm³/g,说明虽有一定积碳沉积导致孔径变窄^[44],但主要孔道结构得以保持,未发生严重堵塞;XRD图谱(图10)中载体 γ -Al₂O₃的主要衍射峰(2 θ ≈46°、67°)依然清晰,表明催化剂整体骨架稳定性良好。然而,Y型分子筛(2 θ ≈23.6°)的低角度特征峰显著减弱与宽化,表明其局部结构发生了不可忽视的变化,进一步凸显了开展更长时间连续运行实验以系统评估催化剂稳定性的必要性,有待后续工作进一步研究。

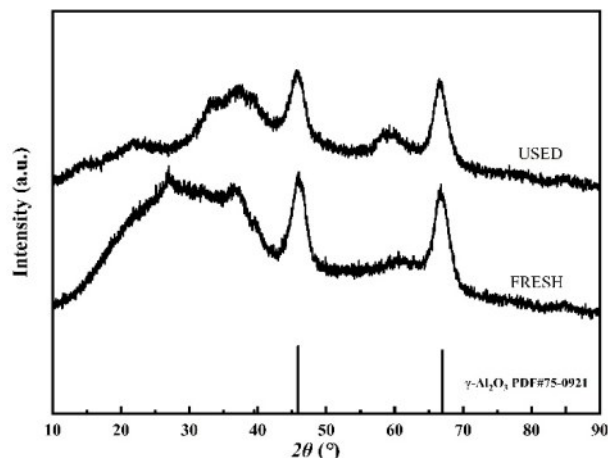


图10 加氢催化剂的XRD图谱

Fig.10 XRD patterns of hydrogenation catalyst

表4 加氢催化剂的比表面积及孔结构参数

Table 4 Specific surface area and pore structure parameters of hydrogenation catalyst

催化剂	比表面积 (m ² /g)	平均孔径 (nm)	孔体积 (cm ³ /g)
Fresh	137.13	10.79	0.41
Used	123.96	9.99	0.36

3 结论

本研究通过构建“热解-精馏-加氢”工艺,实现

了聚丙烯废塑料向高附加值、可持续和可替代燃料前驱体的转化,获得以下主要结论:

(1)聚丙烯废塑料在600℃的中试回转窑中高效热解,热解油收率达65 wt.%,超过相同温度下的小试结果20%,并显著降低固体收率至13 wt.%。

(2)中试热解油具有显著的轻质化特征(倾点-21℃,终馏点366℃),但氯(490 mg/kg)、硅(59 mg/kg)、磷(26 mg/kg)等关键杂质元素含量严重超标。

(3)常压精馏可有效富集目标组分,在230℃切割终温下,获得了收率为14.6%的C₁₀-C₁₃中间馏分,其碳数分布与航空煤油及轻柴油吻合。然而,该馏分仍含有大量不饱和烯烃(8.5 wt.%)及双环芳烃(甲基萘合计14.2 wt.%)。

(4)采用Ni-Mo/Y312催化剂对C₁₀-C₁₃馏分进行加氢提质,液体收率保持在96.5%以上,产物由棕红色变为无色透明。烯烃含量由85.3%大幅降低至1.25 wt.%,1-甲基萘和2-甲基萘的脱除率分别达到90.3%和50.6%。

综上所述,本研究从中试热解、组分切割和化学提质,系统验证了聚丙烯废塑料通过热化学回收制备可持续燃料的可行性。所开发的工艺路线不仅能获得高收率的热解油,更能通过“精馏-加氢”组合工艺对其实现定向升级,最终产物的组成与性质已接近可持续燃料标准。本研究工作也存在一定的不足:首先,热解油杂质含量高度依赖废弃塑料原料的前端分拣纯度,未来需加强对含氯、含氧等杂质的预处理研究;其次,加氢催化剂的长期运转稳定性、抗杂质中毒能力及氢耗经济性需在更长期的工业侧线试验中进一步考核。未来的研究可围绕开发更具耐受性的廉价催化剂、优化集成工艺以降低能耗与氢耗,并对全生命周期进行综合评价,以推动该技术的实际工业应用。

参考文献

- [1] Zeenat, Elahi A, Bukhari D A, et al. Plastics degradation by microbes: a sustainable approach[J]. Journal of King Saud University - Science, 2021, 33(6): 101538.
- [2] 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.
- [3] Geyer R, Jambeck J R, Law K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. Science Advances, 2017, 3(7): e1700782.
- [4] Ehrig R J. Plastics recycling - products and processes[J]. International Journal of Materials Research, 1993, 84(3): 220.
- [5] Chang S H. Plastic waste as pyrolysis feedstock for plastic oil production: a review[J]. Science of the Total Environment, 2023,

- 877: 162719.
- [6] Thiounn T, Smith R C. Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste[J]. *Journal of Polymer Science*, 2020, **58** (10): 1347–1364.
- [7] Ignatyev I A, Thielemans W, Vander Beke B. Recycling of polymers: a review[J]. *ChemSusChem*, 2014, **7**(6): 1579–1593.
- [8] Schyns Z O G, Shaver M P. Mechanical recycling of packaging plastics: a review[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2021, **42**(3): 2000415.
- [9] Lopez G, Artetxe M, Amutio M, et al. Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **73**: 346–368.
- [10] Al-Salem S M, Antelava A, Constantinou A, et al. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW)[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, **197**: 177–198.
- [11] Kusenbergs M, Eschenbacher A, Djokic M R, et al. Opportunities and challenges for the application of post-consumer plastic waste pyrolysis oils as steam cracker feedstocks: To decontaminate or not to decontaminate?[J]. *Waste Management*, 2022, **138**: 83–115.
- [12] Roosen M, Mys N, Kusenbergs M, et al. Detailed analysis of the composition of selected plastic packaging waste products and its implications for mechanical and thermochemical recycling[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(20): 13282–13293.
- [13] Dao Thi H, Djokic M R, Van Geem K M. Detailed group-type characterization of plastic-waste pyrolysis oils: by comprehensive two-dimensional gas chromatography including linear, branched, and di-olefins[J]. *Separations*, 2021, **8**(7): 103.
- [14] Mangesh V L, Perumal T, Subramanian S, et al. Clean energy from plastic: production of hydroprocessed waste polypropylene pyrolysis oil utilizing a Ni – Mo/laponite catalyst[J]. *Energy & Fuels*, 2020, **34**(7): 8824–8836.
- [15] Radhakrishnan H, Mohammed A B A, Coffman I, et al. Influence of functional additives, fillers, and pigments on thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene for waste plastic upcycling [J]. *Green Chemistry*, 2025, **27**(20): 5861–5882.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] Campuzano F, Brown R C, Martínez J D. Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, **102**: 372–409.
- [20] Chen D Z, Yin L J, Wang H, et al. Pyrolysis technologies for municipal solid waste: a review[J]. *Waste Management*, 2014, **34** (12): 2466–2486.
- [21] Mani M, Nagarajan G, Sampath S. Characterisation and effect of using waste plastic oil and diesel fuel blends in compression ignition engine[J]. *Energy*, 2011, **36**(1): 212–219.
- [22] Dobó Z, Kecsmár G, Nagy G, et al. Characterization of gasoline-like transportation fuels obtained by distillation of pyrolysis oils from plastic waste mixtures[J]. *Energy & Fuels*, 2021, **35**(3): 2347–2356.
- [23] Thunman H, Berdugo Vilches T, Seemann M, et al. Circular use of plastics—transformation of existing petrochemical clusters into thermochemical recycling plants with 100% plastics recovery[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2019, **22**: e00124.
- [24] Ragaert K, Delva L, Van Geem K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste[J]. *Waste Management*, 2017, **69**: 24–58.
- [25] Yoon B S, Kim C, Park G J, et al. Upgrading waste plastic pyrolysis oil via hydrotreating over sulfur-treated Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts[J]. *Fuel*, 2024, **369**: 131688.
- [26] 杨德凤, 何沛, 王树青. 原油氯含量分析方法的研究及应用[J]. *石油炼制与化工*, 2010, **41**(4): 31–35.
- Yang D F, He P, Wang S Q. A study and application of analytical methods for measuring chlorine content in crude oils[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2010, **41**(4): 31–35.
- [27] 林世雄. 石油炼制工程[M]. 3版. 北京:石油工业出版社, 2000.
- Lin S X. *Petroleum refining engineering*[M]. 3rd ed. Beijing: Petroleum Industry Press, 2000.
- [28] 侯英生. 中国炼油技术[M]. 3版. 北京:中国石化出版社, 2011.
- Hou F S. *China refining technology*[M]. 3rd ed. Beijing: China Petrochemical Press, 2011.
- [29] 沈本贤. 石油炼制工艺学[M]. 北京:中国石化出版社, 2009.
- Shen B X. *Petroleum refining technology*[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2009.
- [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] Bahloul H A, Alghamdi R, Manos G. Plastic catalytic pyrolysis and coke characterization: exploring reactivation energy dynamics of spent USY-zeolite catalyst for polyolefin recycling[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2026, **65**(10): 5306–5321.
- [32] Muhammad I, Manos G. Catalytic copyrolysis of heavy oil with polypropylene[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, **10**(48): 15824–15837.
- [33] Kusenbergs M, Roosen M, Zayoud A, et al. Assessing the feasibility of chemical recycling via steam cracking of untreated plastic waste pyrolysis oils: Feedstock impurities, product yields and coke formation[J]. *Waste Management*, 2022, **141**: 104–114.
- [34] Palos R, Gutiérrez A, Vela F J, et al. Waste refinery: the valorization of waste plastics and end-of-life tires in refinery units. a review[J]. *Energy & Fuels*, 2021, **35**(5): 3529–3557.
- [35] Bezergianni S, Dimitriadis A, Faussone G C, et al. Alternative diesel from waste plastics[J]. *Energies*, 2017, **10**(11): 1750.
- [36] Qian Y, Qiu Y, Zhang Y H, et al. Effects of different aromatics blended with diesel on combustion and emission characteristics with a common rail diesel engine[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, **125**: 1530–1538.
- [37] Park J I, Lee J K, Miyawaki J, et al. Hydro-conversion of 1-methyl naphthalene into (alkyl)benzenes over alumina-coated USY zeolite-supported NiMoS catalysts[J]. *Fuel*, 2011, **90**(1): 182–189.
- [38] Cho E H, Kim K D, Yoon B S, et al. Efficient synthesis of nickel-

- molybdenum/USY-zeolite catalyst for eliminating impurities (N, S, and Cl) in the waste plastic pyrolysis oil: dispersion effect of active sites by surfactant-assisted melt-infiltration[J]. *Catalysts*, 2023, **13**(12): 1476.
- [39] Díaz E, Rapado-Gallego P, Prieto I, et al. 1-methylnaphthalene hydrogenation over supported precious metal catalysts: a kinetic study for deciphering the roles of the metal and support[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2025, **64**(19): 9640–9649.
- [40] Girgis M J, Gates B C. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1991, **30**(9): 2021–2058.
- [41] Yu Q M, Khandelwal B. Impact of aromatic hydrocarbons on emissions in a custom-built high-pressure combustor [J]. *Energies*, 2024, **17**(16): 3939.
- [42] Luo T, Zhou W G, Wang Y P, et al. Integrating microwave pyrolysis and hydrotreating for converting low-density polyethylene into jet fuel[J]. *Renewable Energy*, 2024, **236**: 121432.
- [43] Paola Y, Leangsiri W, Pongsiriyakul K, et al. Catalytic hydrotreating of crude pongamia pinnata oil to bio-hydrogenated diesel over sulfided NiMo catalyst[J]. *Energies*, 2022, **15**(4): 1547.
- [44] Hao Q Q, Yang Z L, Wu B C, et al. Study on the deactivation of Ni-based catalyst in the hydrotreating process of waste plastic pyrolysis oil[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, **168**: 105789.