

综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.

废塑料热解回收技术研究进展

周奕帆¹, 冯长瑞², 王忠德³, 郝晓刚³, 阿布里提·阿卜杜拉¹, 官国清¹

(¹ 日本国弘前大学理工学研究科, 青森 弘前 036-8560; ² 湖北师范大学化学化工学院, 湖北 黄石 435002; ³ 太原理工大学化工学院, 山西 太原 030024)

摘要: 废弃塑料大量累积已成为制约生态环境治理、碳资源循环利用和石化原料安全的重要问题, 发展高效、可持续的热解回收技术具有重要意义。本文围绕废塑料热解回收过程中的反应器、催化剂和共热解技术展开综述, 并结合工程放大、技术经济分析和生命周期评价讨论其产业化适用边界。分析表明, 废塑料热解过程优化不能仅以油产率或单次转化率作为评价标准, 而应综合考虑原料组成、传热与停留时间、催化剂酸性位和孔结构、金属/氧化物界面、催化剂寿命及产品替代路径。反应器方面, 固定床和间歇/半间歇装置适合机理研究和催化剂初筛, 流化床、喷动床和回转窑更有利于连续化和规模化处理, 螺旋反应器和微波/射频反应器则分别面向分布式处理和特殊能量输入强化。催化剂方面, 沸石、FCC催化剂、金属氧化物和黏土类催化剂在裂化、芳构化、脱氧、脱氯和抗积炭方面表现出不同优势, 但其性能高度依赖塑料类型、反应气氛和产物目标。共热解方面, 生物质、低阶煤和废轮胎可分别通过供氢、自由基稳定、矿物催化和芳构化等作用改善产物组成, 但协同效应应通过实验值与理论加权值的偏差进行定量评价。未来研究应由单点反应性能提升转向反应器连续化、催化剂循环再生、复杂原料分级、热解油标准化以及TEA/LCA耦合评价, 以推动废塑料热解由实验室可行性向工程化和低碳化应用转变。

关键词: 废弃塑料; 废物处理; 碳氢化合物; 热解; 催化剂

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-23

Recent advances in plastic waste pyrolysis and recovery technologies

ZHOU Yifan¹, FENG Changrui², WANG Zhongde³, HAO Xiaogang³, ABULITI Abudula¹, GUAN Guoqing¹

(¹ Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, Hirosaki 036-8560, Aomori, Japan; ² College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei Normal University, Huangshi 435002, Hubei, China; ³ School of Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: The massive accumulation of plastic waste has emerged as a major challenge that severely restrict the ecological environmental management, carbon resource recycling, and petrochemical feedstock security, making the development of highly efficient and sustainable pyrolysis-based recycling technologies significant. This review focuses on the reactors, catalysts and co-pyrolysis in waste plastic pyrolysis, and further discusses its industrial applicability through integrating scale-up, techno-economic analysis (TEA), and life cycle assessment (LCA). The analysis indicates that the waste plastic pyrolysis process optimization not only bases on the oil yield or single-pass conversion as the evaluation criterion, but also should take feedstock composition, heat transfer and residence time, acidity and pore architecture of catalysts, metal/oxide interfaces, catalyst lifetime, and product substitution routes

收稿日期: 2026-05-08 修回日期: 2026-08-27

通信作者: 冯长瑞 (1997—), 女, 博士, 讲师, fengcr@hbnu.edu.cn; 官国清 (1968—), 男, 博士, 教授, guan@hirosaki-u.ac.jp

第一作者: 周奕帆 (1998—), 男, 博士研究生, h24ds202@hirosaki-u.ac.jp

引用本文: 周奕帆, 冯长瑞, 王忠德, 郝晓刚, 阿布里提·阿卜杜拉, 官国清. 废塑料热解回收技术研究进展[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–23

Citation: ZHOU Yifan, FENG Changrui, WANG Zhongde, HAO Xiaogang, ABULITI Abudula, GUAN Guoqing. Recent advances in plastic waste pyrolysis and recovery technologies[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–23

into consideration together. Regarding the reactor, fixed-bed and batch/semi-batch reactors are suitable for mechanistic investigation and catalyst screening, whereas fluidized-bed, spouted-bed, and rotary kiln reactors are conducive to continuous and large-scale treatment. Auger reactors and microwave/radiofrequency reactors are more relevant to distributed treatment and special energy-input intensification, respectively. On the catalyst aspect, zeolites, FCC catalysts, metal oxides, and clay catalysts demonstrate diverse advantages in cracking, aromatization, deoxygenation, dechlorination, and coke resistance, but their performance strongly depends on plastic type, reaction atmosphere, and target products. In co-pyrolysis, biomass, low-rank coal, and waste tires can improve product composition through hydrogen donation, radical stabilization, mineral catalysis, and aromatization. However, the synergistic effect should be quantitatively evaluated by the deviation between the experimental value and the theoretical weighted value. Future researches should shift from single-performance improvement to continuous reactors, catalyst regeneration, feedstock classification, pyrolysis oil standardization, and TEA/LCA integrated evaluation, thereby promoting the transition of waste plastic pyrolysis from laboratory feasibility to engineered and low-carbon applications.

Keywords: plastic waste; waste treatment; hydrocarbons; pyrolysis; catalyst

引 言

塑料是由单体通过加聚或缩聚反应制得的高分子聚合物^[1],具有耐久性强、成本低和易加工等特点,因此在家庭用品、电子产品、包装材料、农业生产及汽车工业等领域得到了广泛应用^[2]。然而,随着塑料生产规模的不断扩大,塑料废弃物产生量也随之快速增长。经济合作与发展组织(OECD)预测2060年全球塑料废弃物的总量将增至当前的三倍(数据来源: <https://www.oecd.org/en/publications.html>)。随着塑料废弃物在填埋场和自然环境中的不断累积,若未能及时采取有效的处理,将对未来社会的可持续发展和生态系统的稳定性造成严重影响^[3]。研究表明,在全球各大海洋盆地中已检测到塑料碎片的踪迹。仅2010年,约有400万至1200万吨塑料废弃物流入海洋^[4]。随着时间推移,这些塑料在自然作用下不断破碎分散,逐渐演化为更为细微的颗粒,根据尺寸可进一步细分为微塑料(小于5毫米)和纳米塑料(小于100纳米)。这些微小的塑料颗粒极易在环境中扩散,被海洋生物摄入后进入食物链,进而在生态系中层层传递。同时,陆地生态系统及淡水环境中的塑料污染问题同样呈现持续加剧的趋势^[5-7]。

现有塑料废弃物的处理方法主要包括填埋法、焚烧法、机械回收法及化学回收法^[8,9]。填埋法操作简单故应用最为广泛,据统计全球约50%的塑料废弃物通过填埋法处理^[10]。然而填埋法资源回收率低,并可能因塑料中的有毒添加剂迁移造成土壤和

水体污染^[8]。焚烧法同样被广泛应用于废塑料处理,然而焚烧过程中不可避免地会产生大量二氧化碳,有毒气体和残留物,对污染控制系统提出较高要求^[9]。机械回收是目前多数商业塑料回收厂所采用的方式^[11]。该过程通过对废塑料经物理再加工制成再生塑料颗粒实现,但多次循环后塑料热稳定性和力学性能下降^[12]。

化学回收则通过将聚合物分解成可再利用的小分子,重新用于生产燃料或聚合物,主要路径包括水解、酶解、热解和气化。其中,水解和酶解利用水或酶将聚酯类塑料解聚为单体^[13,14],具有能耗低、反应条件温和、转化效率高等优点,但其处理范围仅限于少量聚酯塑料,整体仍处于探索与发展阶段。气化通常需要在高于800℃的条件下将塑料完全转化为气体产物,因此能耗较高。热解因其工艺简单、成本较低且设备占地面积小,已成为废塑料回收领域的研究热点^[11]。在高温无氧或缺氧条件下,废塑料裂解生成以液体油为主要产物的多组分混合物,同时伴随富含碳氢化合物的气体和固体炭的产生。其中,热解油可作为家用或工业燃料,也用于塑料的再生产;热解气热值较高,可回用于反应体系实现能量循环,以减少对外部热源的消耗^[11]。而所得的固体炭经活化后可转化为功能性碳材料,在超级电容器等领域展现出应用潜力,为缓解能源问题提供新的思路^[15]。与直接焚烧相比,热解过程的二氧化碳排放量显著降低,且能够实现碳资源回收和产物分级利用^[16]。此外,移动式小型高效热解设备的应用使得废塑料在产生或集中回收的地点

实现就地处理,对于降低废塑料的运输成本具有重要意义。

通过热解处理回收的常见塑料包括高密度聚乙烯(HDPE)^[17]、低密度聚乙烯(LDPE)^[18]、聚丙烯(PP)^[19]、聚苯乙烯(PS)^[20]、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)^[19]及聚氯乙烯(PVC)^[21]。其中,聚苯乙烯的液体油产率最高(可超过90%)且燃料性质优良,但十六烷值较低;其热解温度低于聚乙烯和聚丙烯。聚乙烯和聚丙烯通常需在500℃以上进行热解,其中高密度聚乙烯易生成较多蜡状产物,而催化剂对于减少蜡的生成量具有显著促进作用。聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚氯乙烯由于产油率低且伴随有害物质生成,不适合直接热解。尤其是聚氯乙烯热解会释放氯气、氯化氢等腐蚀性气体,对设备耐蚀性和后续净化提出特殊要求^[3]。因此,仅依靠热解条件的调控难以同时满足高转化率、高目标产物选择性及低污染物排放的要求,通过反应器传热传质优化、催化剂设计以及共热解协同调控对实现废塑料热解效率的提升具有重要作用。

目前,该领域综述已对废塑料热解的工艺参数、催化剂类型和产物分布进行了较多总结,但仍存在以下不足。其一,不同研究在反应器形式、进料方式、催化剂/塑料质量比、升温程序和产物收集方法等方面差异较大,若仅依据油产率或芳烃选择性进行横向比较,容易造成结论偏差。其二,部分研究将惰性气氛下的催化热解与H₂气氛下的加氢裂化、氢解和热催化升级混合讨论,导致技术边界不够清晰。其三,实验室研究多关注单次转化结果,而对连续进料、催化剂循环、产物标准、能量耦合和污染控制等工程问题讨论不足。其四,近年的技术经济分析(Techno-Economic Analysis, TEA, 指对不同的技术方案进行计算、比较、论证,评价其先进性,以达到技术与经济的最佳结合,取得最佳技术经济效果的一种分析方法)和生命周期评价(Life Cycle Assessment, LCA, 用于评估产品从原材料提取到废弃的整个生命周期中潜在的环境影响的方法)研究表明,热解路线的经济性和减碳效益并非由反应本身单独决定,而取决于原料获取成本、分选深度、产品替代对象、能源结构、共产品利用和系统边界设定。鉴于此,本综述首先系统梳理了废塑料热解反应器的类型及其发展现状;其次,重点评述了应用于废塑料热解的先进催化剂研究进展;随后,聚焦于共热解技术,综述废塑料与生物质、低阶煤

及废轮胎共热解的发展现状与应用前景。最后,提出当前废塑料热解技术面临的机遇与挑战,并展望了其未来发展方向。

1 废塑料热解反应器类型

废塑料热解反应器为聚合物熔融、传热、裂解和产物移出提供可控空间,是影响转化效率、产物分布和工程放大可行性的关键单元。与气体或低黏度液体原料不同,废塑料在升温过程中经历软化、熔融、黏附和挥发物释放等阶段,容易造成局部传热不足、壁面结焦、床层堵塞和冷凝系统负荷增加。因此,反应器评价不能仅关注最高油产率,还应同时考察进料连续性、传热面积、混合强度、气相停留时间、固体残渣排出、催化剂循环和能量回收方式。当传热效率不足或气相停留时间过长时,气体和焦炭比例通常升高。按照运行方式,废塑料热解反应器可分为间歇/半间歇式和连续式;若按能量输入方式进一步区分,微波和射频反应器可视为特殊加热式反应器。该分类有助于从实验室和工业化两个量级理解不同反应器的适用范围。

1.1 间歇/半间歇式反应器

间歇式反应器与半间歇式反应器的根本区别在于物料的处理方式不同。间歇式反应器基于封闭体系运行,热解过程中无物料连续输入或排出。其优势在于可通过延长物料在反应器中的停留时间实现较高的转化率。然而,该类型反应器也存在一定局限,例如不同批次间产物稳定性较差、人工成本较高,且在大规模工业化生产中操作复杂、调控难度大^[22]。半间歇式反应器则允许在热解过程中对物料进行适当的补充和移出。与间歇式反应器类似,半间歇式反应器适用于小规模生产,但由于无需在每个批次间反复进行加热与冷却操作,整体工艺效率显著提高。间歇/半间歇式反应器具有结构简单、建设成本较低、操作参数调控方便等优点。在实际研究中,利用此类反应器开展塑料热解实验时,反应温度通常在300–800℃范围内。Lopez等对半间歇式反应器的塑料热解过程进行了能量平衡分析,结果表明其能量平衡为正值(+700 kJ/kg),说明该工艺在能量利用方面具有一定的可持续性潜力^[23]。

固定床反应器(图1a)通常属于间歇或半间歇式运行模式,结构设计和制造方面相对简单,能够

有效处理不同粒径的原料。在废塑料热解过程中,通过外部加热或内部燃烧等方式向反应器提供所需热量,从而实现废塑料热解。该类型反应器的主要产物为固体炭,同时伴随生成一定量的合成气和液态油品^[3]。然而,固定床反应器的加热速率相对较慢,物料在反应器中的停留时间较长,故而在一定程度上限制了其工业化应用。此外,由于固定床反应器多采用间歇式运行模式,难以维持均匀的温度分布。

综上,间歇/半间歇式及固定床反应器的优势在于结构简单、参数可控和便于建立反应动力学模型,因而适合用于塑料热解反应规律、催化剂初筛和基础机理研究。但反应器中熔融塑料与催化剂接触不均、床层温度梯度较大、挥发物移出不及时等问题较为突出,所得油气产物易受二次裂解和局部积炭影响。因此,其实验结果可作为工艺窗口筛选依据,但不宜直接外推至连续化装置。对于后续放大研究,应进一步将固定床数据与流动反应器中的传热系数、停留时间分布和催化剂循环行为关联起来。

1.2 连续式反应器

连续式反应器支持连续进料与出料,运行平稳,生产效率高,常见的结构形式包括流化床、喷动床、螺旋和回转窑反应器。流化床反应器(图1b)突破了固定床反应器无法连续进料的限制。在运行过程中,废塑料经料斗进入反应器后,被输送至由高温砂粒构成的床层中,并在惰性气体作用下形成稳定的流化态。有时也可使用少量空气替代惰性气体,但需严格控制氧含量,避免空气中的氧气将原料完全氧化。为维持稳定的温度分布,惰性床层颗粒需与进料充分混合。砂粒因具有较大的比表面积和良好的传热性能,常被用作惰性床层材料^[24]。流化床反应器中,热解所需热量常通过两种方式提供:一是在床层内部燃烧生成的气体供热;二是将生成的炭在反应器外部与床层砂粒共同燃烧,使砂粒升温后再返回反应器,从而实现热量的传递。采用此类反应器时,油品产率最高可达约80%^[25]。生成的固体炭一般通过旋风分离器进行分离,这一步骤十分关键,因为炭具有催化蒸气裂解的作用,若不及时分离可能引发二次裂解反应。

喷动床反应器是在流化床基础上发展而来的装置,能够强化不同相之间的接触,并依靠较高的颗粒碰撞频率减少床层中的颗粒团聚。同时,床层

内砂粒的循环运动有助于熔融聚合物在颗粒表面形成更加均匀的覆盖层,从而改善传热与反应条件^[26]。此外,锥形喷动床反应器能够适应较宽范围的颗粒粒径分布,可处理大尺寸颗粒及不同密度的固体物料^[27]。然而,上述优势仍未完全消除该反应器在实际运行过程中面临的催化剂进料与夹带问题,以及热解产物的收集过程仍较为复杂等技术挑战^[28]。此外,相比于固定床和流化床反应器,锥形喷动床反应器结构更复杂,通常配置多种泵及辅助设备,因而设备投资成本较高。

螺旋反应器(图1c)内部设有螺旋输送装置,也被称为螺旋输送式反应器。该类反应器采用管式结构,并以连续方式运行。在运行过程中,螺旋装置推动废塑料沿反应器管道前进,同时通过管壁传递外部热量,为热解反应提供所需能量。螺旋运动不仅促进原料输送,还可实现原料混合并调节物料在反应器中的停留时间。向反应器内部通入惰性气体还可形成轻微正压,有助于热解蒸气的输送。对于直径较小的反应管,外部加热即可满足热解所需热量^[3]。当需要提升处理废塑料能力时,可引入加热固体载体(如钢颗粒、陶瓷颗粒)以增强传热效率并扩大生产规模。在此过程中,废塑料与固体载体在反应器内充分接触,热解产生的蒸气被输送至冷凝器冷凝,从而得到液态油品。螺旋反应器的重要优势在于设备结构紧凑,可设计为小型或移动式装置,从而直接部署在原料产生地或供应充足的区域。这种就地处理方式可减少原料运输成本,降低整体运行费用^[31]。然而,若反应器设计不当,可能导致传热效率不足及温度控制不稳定,从而引发聚合物在反应器内部沉积的问题^[11]。

回转窑反应器(图1d)是一种大型旋转式工业炉,适用于废塑料等固体物料的高温热解处理。其核心装置是一个倾斜且可缓慢旋转的长圆柱形筒体。物料从窑尾高位输入后会随着筒体旋转不断翻滚,在重力作用下逐渐向窑头低位移动^[16]。持续的旋转确保固体物料的每一颗粒都能充分混合,并均匀地暴露于可控高温环境中,从而实现高效、一致的热加工。窑内通过间接或直接方式传递热量,以促进热解过程。实际废塑料热解中多采用外热式间接加热,以保证产气热值并易于调控气氛^[32]。热解产生的液态油、可燃气和固体炭可沿筒体不同温度区段分别提取,利于后续分离与利用。通过调节筒体转速、倾斜角度以及内部抄板结构,该反应

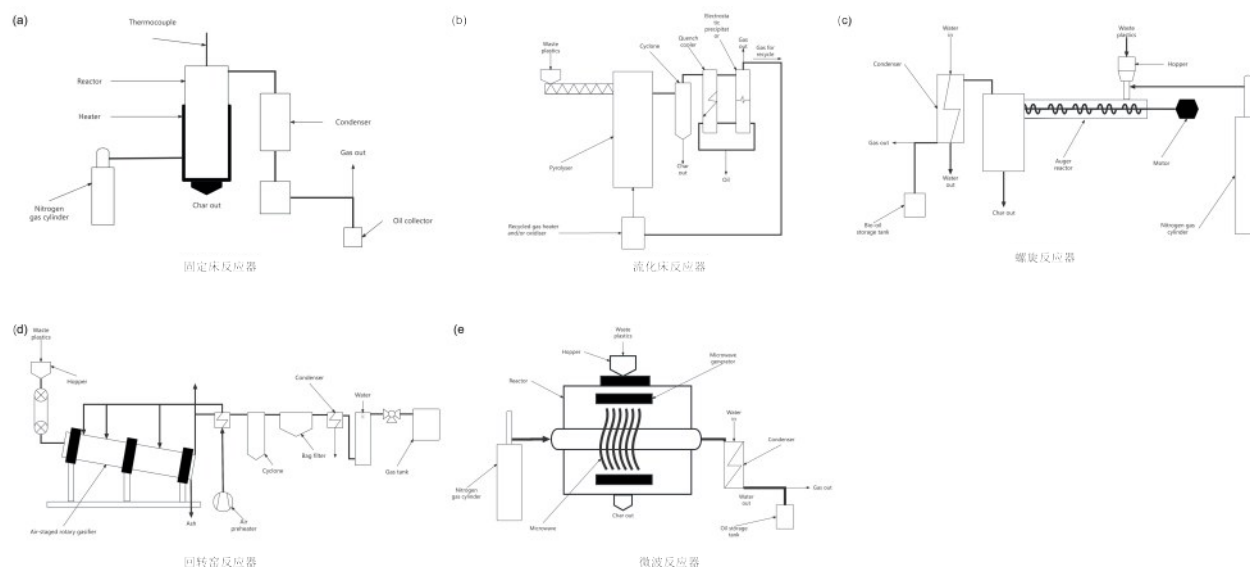


图1 废塑料热解反应器结构示意图^[16, 29, 30]: (a)固定床反应器; (b)流化床反应器; (c)螺旋反应器; (d)回转窑反应器; (e)微波反应器

Fig. 1 A schematic diagram of typical reactors for plastic waste pyrolysis: (a) fixed-bed reactor; (b) fluidised-bed reactor; (c) auger reactor; (d) rotary kiln reactor; (e) microwave reactor

器能够精确控制固体物料在高温区的停留时间,既满足慢速热解对长停留时间的要求,也能通过参数优化实现快速热解以提高油品收率^[33]。回转窑反应器具有良好的可扩展性,同时适用于小规模及大规模热解操作。与间歇式反应器相比,它支持连续进料与出料,运行平稳、停机时间少,显著提高了生产效率。尽管如此,回转窑反应器仍存在设备较为庞大、散热损失较大、密封维护困难及轴向温度场不易精确控制等局限,在废塑料热解中,这些密封和控温问题尤为关键,但通过外热式设计、气封改进和智能燃烧控制,这些不足正在被逐步解决^[34]。

由上述分析可知,连续式反应器的差异不仅体现在进出料方式上,更体现在传热效率、混合状态、停留时间分布和固体处理能力的调控水平上。流化床和喷动床气固接触充分、温度分布均匀,适用于快速热解和高通量处理,但其放大过程需要解决原料粒径控制、床层稳定、催化剂夹带、细粉分离和在线再生等问题。螺旋反应器和回转窑对复杂固体原料的适应性更强,便于分布式或规模化处理,但需重点控制熔融黏附、局部过热、轴向温度梯度和密封安全。由此可见,连续反应器选型应从目标产物和原料物流出发,同时考虑催化剂循环、产物快速移出和热解气自供热等系统集成要求。

1.3 特殊加热式反应器

微波和射频热解反应器代表了一类基于不同

加热机理的反应器,其运行方式灵活。实验室研究多采用间歇式操作,即将废塑料与吸波材料混合后置于反应腔内进行加热;而工程化应用则可通过螺旋输送、带式输送或连续进料腔体设计实现连续运行。在热解过程中废塑料需与微波吸收材料混合,微波吸收剂能够将微波辐射能转化为热能,为热解反应提供所需的热量^[35]。与传统热解反应器相比,微波反应器(图1e)能够实现均匀、快速的加热,具有较高的处理效率和较低的运行成本。其加热机制与常规方式不同:微波能量通过电磁场与物质分子的相互作用直接传递至物料本身,无需长时间加热,从而显著缩短反应时间^[36]。在此类反应器中,热解温度可在数分钟内达到接近一千摄氏度^[37]。尽管微波反应器具有上述优点,其工业化应用仍受到一定限制,主要问题在于微波加热效率与材料的介电性质密切相关。大多数塑料的介电常数较低,难以直接高效吸收微波能量,因此热解过程中通常需加入碳材料作为微波吸收剂,以提高能量吸收效率并加速热量生成。然而,不同材料之间的加热效率差异较大,给工业规模应用带来了较大挑战^[35]。微波和射频反应器的本质优势在于改变能量输入方式,而不是简单替代常规外加热装置。电磁场加热可缩短升温时间,并在吸波剂或金属组分存在时强化局部能量耦合;近期低压水热液化-微波蒸汽热解耦合研究也表明,特殊加热方式可与产物分离和能

量优化过程协同,提高轻质烯烃回收效率。然而,多数聚烯烃介电损耗较低,实际反应效率高度依赖吸波剂种类、分散状态、微波穿透深度和长周期稳定性^[38]。因而,该类反应器更适合作为强化传热或选择性加热单元与连续输送、分级冷凝和能量回收系统耦合,其工程应用仍需以单位产品能耗、放大安全性和连续运行可靠性作为核心评价指标。

为进一步比较不同反应器在运行方式、传热效率、原料适应性和工程放大方面的差异,表1归纳了废塑料热解常用反应器的主要优点与限制。由表1可见,不同反应器并不存在绝对优劣,其适用性取决于原料形态、产物目标和装置规模。固定床和间

歇/半间歇式反应器更适用于基础研究和慢速热解,便于获得动力学和产物分布数据,但连续处理能力有限。流化床和喷动床适合快速热解及中试放大,能够提高气固接触效率和温度均一性,但对粒径、进料稳定性和流体动力学控制要求较高。螺旋反应器兼具输送和反应功能,适合分布式或模块化处理;回转窑则适合大粒径、组分复杂的混合固废热解。微波/射频反应器能够强化能量输入,但必须与吸波剂稳定性和能量耦合效率评价相结合。总体而言,反应器放大应从“能否完成热解反应”转向“能否长期稳定、低能耗、低堵塞地输出标准化产物”。

表1 不同反应器的优点与限制

Table 1 Advantages and limitations of different reactors

反应器类型	优点	传热与混合特征	适用场景	主要工程限制	参考文献
间歇式反应器	结构简单 转化率高 不受原料尺寸影响	外部加热为主 混合程度依赖搅拌或装料方式	实验室研究 小规模慢速热解 参数筛选	处理量低 放大后传热不均	[22, 23]
半间歇式反应器	允许在热解过程中添加和移除物料 无需在批次间加热和冷却	外部加热为主 混合程度依赖搅拌或装料方式	实验室研究 小规模慢速热解 参数筛选	批次差异大 放大后传热不均	[22, 23]
固定床反应器	结构简单 不受原料尺寸影响	床层固定 径向/轴向温度梯度明显	机理研究 催化剂初筛 慢速热解	连续化困难 易受熔融塑料黏附和床层堵塞影响	[3, 17, 22, 23]
流化床反应器	结构简单 操作简便 温度控制好	气固混合充分 传热快 温度均一	快速热解 中试放大 液体油或轻质烃制备	对原料粒径和进料稳定性要求高 流体动力学复杂	[24, 25]
喷动床反应器	无需载气 减少颗粒团聚 良好传热和反应条件	颗粒循环和碰撞强化熔融塑料分散	处理较宽粒径分布原料 适合聚烯烃快速热解	结构和操作控制复杂 产物收集难度较高	[26–28]
螺旋反应器	无需载气 所需温度低	螺杆兼具输送混合和停留时间控制功能	模块化/分布式处理 移动式或小型连续装置	壁面传热受限 熔融塑料可能黏附沉积 放大需强化径向传热	[3, 29, 31]
回转窑反应器	处理量大 加热均匀性好 停留时间可控	旋转和倾角促进固体翻动及轴向移动	混合固废 大粒径或复杂废塑料的大规模处理	设备庞大 散热损失大 轴向温度场控制要求高	[16, 32–34]
微波反应器	高效传热 加热速率快 温度分布均匀	体积式加热,局部热点和吸波剂分布影响显著	快速加热 特殊塑料或复合原料处理	依赖吸波剂 设备成本高	[35–38]

2 废塑料热解催化剂

催化剂在废塑料热解过程中不仅能够降低反应能垒,还能够通过酸性位点、孔尺寸、外表面积、载体与负载物界面和传质路径共同调控产物分布、杂质迁移和积炭速率。基于结构与功能差异,当前研究主要集中于沸石分子筛、流化催化裂化(FCC)

催化剂、金属氧化物以及黏土类催化剂等。随着催化剂种类增多,催化性能评价应由单一活性或单次油产率扩展至目标产物选择性、抗积炭能力、杂质耐受性、可再生性、成本和装置耦合性等多维指标。对于混合废塑料体系,催化剂还需同时应对聚烯烃裂化、芳构化、含氧/含氯组分脱除以及金属或添加剂污染等复杂问题。

需要说明的是,本文所述“热解”主要指无氧或限氧条件下由热驱动的聚合物断链过程;“催化热解”则强调催化剂对裂解、异构化、氢转移、芳构化和脱氧等反应路径的调控。相比之下,在 H_2 气氛或外部供氢体系中进行的加氢裂化、氢解及氢转移-芳构化耦合反应,更接近广义热催化转化或加氢升级过程,其能耗、氢源、产品组成和碳足迹均与惰性气氛下的催化热解不同。近期关于催化快速热解及塑料化学回收的TEA/LCA研究也表明,产品目标从燃料油转向BTX、C2-C4烯烃或石脑油替代物时,经济性和环境影响会发生显著变化^[38, 39]。因此,在比较不同催化剂体系时,应明确反应气氛、氢源和目标产品边界,避免将不同技术路径下的产率直接并列排序。

2.1 沸石催化剂

沸石是一类由硅氧四面体构成骨架的微孔材料,其中部分硅原子被铝通过同晶取代进入骨架结构,使框架带有负电荷,并由阳离子进行电荷补偿。在吸附质子后,骨架中形成Si-O(H)-Al结构,产生布朗斯特酸位^[40-42];同时,骨架中的配位铝或骨架外畸变铝物种可形成路易斯酸位^[43, 44]。两类酸性位点共同赋予沸石突出的催化活性。此外,沸石的孔道结构可通过调控合成方法或后处理进行优化,从而构建层级孔结构,改善分子扩散性能^[45, 46]。

催化反应主要在沸石孔道内部的活性位点进行,反应物及中间体需扩散进入孔道。由于沸石孔道对反应物、中间体和产物具有尺寸筛分效应^[47, 48],仅尺寸较小的分子能进入孔道参与反应,较大的分子可能在裂化后扩散离开或堵塞孔道,从而影响催化活性。因此,沸石的孔结构对聚烯烃催化裂解的产物分布具有显著影响。HDPE、LDPE等聚烯烃在大孔沸石作用下有利于发生快速的双分子氢转移反应,提高饱和烃生成比例^[49],产物以烷烃为主;而中孔沸石更倾向生成烯烃或芳香烃,并产生更轻质的烃类^[50]。孔径约为5.2-5.9 Å的微孔沸石更适合生成芳香烃,其中ZSM-5表现最为突出^[51]。例如,Zhang等利用微波辅助ZSM-5催化热解,将聚烯烃转化为富含BTEX(苯、甲苯、乙苯、二甲苯)的产物,选择性和产率均较高^[52]。针对金属化塑料包装废弃物,Zhang等通过碱处理与微波热解结合HZSM-5催化获得高比例单环芳烃(图2a)。NaOH预处理可破坏塑料层与铝层之间的化学键,降低体系结构复杂性并削弱铝层对微波的屏蔽效应,从而提高微波能

量向热能的转化效率并加速塑料热解过程。在550°C温度下,以HZSM-5(Si/Al=50)为催化剂单环芳烃最高含量可达80.50%^[53]。

图2a所示反应路径主要用于概括金属化塑料包装废弃物在预处理、热裂解和HZSM-5催化芳构化过程中的主要转化网络,属于反应路径示意而非定量动力学机理图。对于芳构化、氢转移和积炭生成等关键步骤,仍需结合原位红外、Py-GC/MS、同位素标记、固体核磁及DFT/ReaxFF模拟等证据,进一步识别自由基、碳正离子和芳香族中间体的真实演化路径。

结构调控能够改变反应路径并降低扩散阻力,因而被视为提升催化效率的首要策略。层状或纳米分子筛具有较大的外比表面积,聚合物无需进入微孔即可在外表面发生初步断裂,生成的中间体扩散进入孔道进一步裂解。例如,采用层状ZSM-5纳米片催化剂进行PE裂解时^[54],聚乙烯首先熔融并迁移至沸石外表面,在外表面酸性位点发生初步断链生成中间体,随后这些中间产物进一步扩散进入沸石微孔,在孔道内继续裂解生成更小分子的烃类。如图2b所示,层状结构显著加快了分子扩散,并促进中间体在外表面与微孔中的协同转化,从而有效避免中间体在催化剂表面累积,抑制积碳的形成。热重分析结果表明,该催化剂的积碳量低于1 wt%。相比之下,纳米晶ZSM-5在相似条件下的积碳量高达27%,表明层状结构在缓解扩散限制和降低积碳方面具有明显优势。纳米级分子筛因外表面积增加,使反应物更易接触强酸性位点,从而提升反应活性并降低裂解温度^[57]。此外,不同晶粒尺寸也会影响塑料降解效率。例如,在Si/Al比相近条件下,小晶粒且酸性较强的 β 分子筛在高密度聚乙烯裂解中表现出更高活性,液体产物收率可达约80%(图2c)^[55]。

分级沸石具有相互连通的微孔、介孔和大孔结构,与传统微孔沸石相比,其更大的外表面积和扩散通道有利于反应物和中间体的传质,从而提高催化活性并减少焦炭沉积。例如,多层纳米片结构的分级HY沸石在保持原有酸性的同时,外表面积和孔隙度显著增加,在280°C即可实现约96.8%的聚乙烯转化率,并对C5至C20烃类表现出约90.8%的高选择性^[58]。此外,通过碱处理和模板辅助重结晶等方法可调控MFI型沸石的介孔结构。研究表明,延长脱硅处理时间可增加介孔体积和外表面积,但会

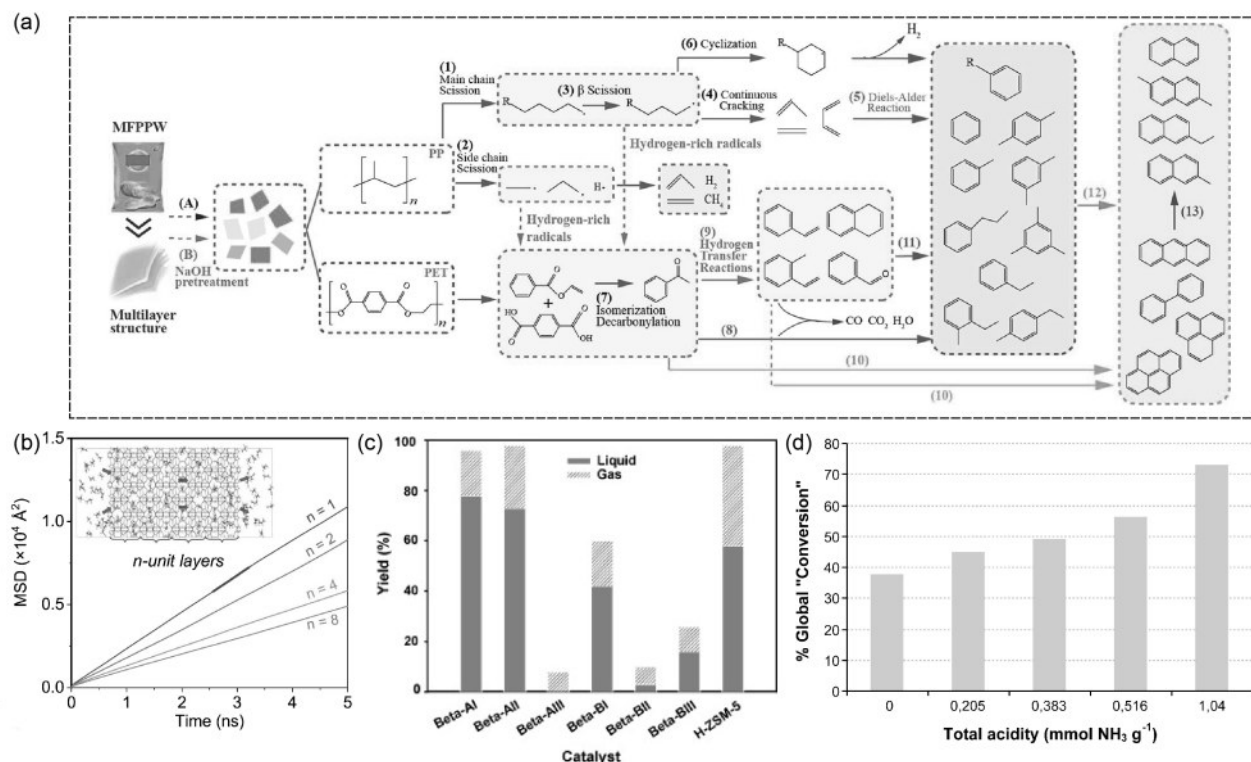


图2 沸石催化剂孔结构与酸性调控废塑料裂解的作用机制:(a)金属化塑料包装废弃物在HZSM-5上热解的反应路径^[53];(b)在具有不同层级的s-ZSM-5沸石中丙烯分子扩散的均方扩散距离^[54];(c)晶粒尺寸不同的 β 沸石对HDPE降解的气相和液相产物收率^[55];(d)HDPE的整体转化率与催化剂总酸度的函数^[56]

Fig. 2 The pore structure of zeolite catalysts and their role in the acid-regulated pyrolysis of plastic waste: (a) reaction pathways for the pyrolysis of metallized plastic packaging waste over HZSM-5; (b) mean square diffusion distance of propylene molecules in hierarchical s-ZSM-5 zeolites with different structures; (c) gas and liquid phase product yields from HDPE degradation over β -zeolites with different crystal grain sizes; (d) overall HDPE conversion as a function of the total acidity of the catalyst

降低微孔比例;而模板辅助法能够在保持骨架结构和酸性功能的同时实现介孔的可控生成。例如,经NaOH与TPABr处理30分钟得到的分级MFI沸石具有较高的介孔比表面积和较多的强酸位点^[59],在聚乙烯裂解中表现出最优催化性能。

酸密度和酸强度共同调控裂解反应速率、产物类型及积碳行为。较高的酸密度能够提供更多活性位点,从而降低塑料热解温度并提升转化效率^[56, 60]。Coelho等通过调节HZSM-5的Si/Al比改变酸密度^[56],发现随着酸密度升高,HDPE裂解反应的活化能明显降低,反应更易进行,转化率更高(图2d)。类似的规律在 β 沸石和ZSM-12等体系中同样存在^[60, 61]。另一方面,酸强度对产物组成具有显著影响。酸强度高通常会促进大分子进一步裂化,使产物向低碳烃转化,并提高轻质烯烃等小分子产物的比例;而酸强度较弱的催化剂需要更高的反应温度,且更易生成重质烃类^[62]。

介孔铝硅酸盐催化剂凭借较大的孔径和优良

的传质性能,能够有效缓解大分子聚合物在催化热解过程中的扩散限制,从而提升反应效率并调控产物分布。Al-MCM-41和Al-SBA-15具有2-30 nm的可调介孔结构,其中Al-MCM-41呈规则六方孔道,Al-SBA-15具有更大的孔径和更厚的孔壁,因而机械稳定性更高^[40]。将铝元素引入骨架后,可形成布朗斯特酸位点和路易斯酸位点,使其具备催化裂解能力^[63]。虽然Al-MCM-41的酸性弱于ZSM-5,但其较高的比表面积和有序孔结构仍能实现较高转化率。对于支链结构较多的PP等聚合物,ZSM-5较窄的孔道会产生明显的空间位阻,而Al-MCM-41则表现出更高的催化活性^[64]。进一步比较发现,Al-SBA-15能够有效克服扩散限制,表现出更强的裂化能力并提高汽油范围产物的比例。总体而言,介孔铝硅酸盐催化剂酸位强度与密度、孔结构以及铝含量共同决定了塑料裂解产物的组成与分布^[65]。将微孔沸石与介孔铝硅酸盐构建复合催化剂能够同时发挥强酸活性位点和优良传质性能的优势,从而

提升塑料裂解效率并优化产物选择性。在混合体系中,介孔铝硅酸盐首先在较弱酸位上促使大分子聚合物发生初步断裂,生成较短链烃类并减少焦炭在沸石表面的沉积。随后这些中间产物进入微孔沸石内部孔道,在强酸位点上进一步裂解,生成轻质烷烃和烯烃。Ratnasari等利用MCM-41与ZSM-5的混合组分在固定床中进行两段催化热解废塑料^[66],发现当两者比例为1:1时,所得气体产物主要为乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯。在纯PE催化裂解过程中,所得油品中C8至C12烃类含量可达97.72%,其中芳烃比例高达95.85%。

金属负载沸石催化剂在废塑料裂解中表现出优异的催化活性和产物选择性。金属位点与酸性中心之间的协同作用能够提高转化效率、调控产物分布,使反应向特定化学品或燃料方向转化。金属的引入可调节沸石的酸性结构并降低反应活化能,从而促进聚合物断链并提高反应速率。常用负载金属包括Ga、Ce、Fe、Ni、Zr等非贵金属^[67],可通过浸渍或掺杂方式与沸石形成复合催化体系。例如在ZSM-5或Y型沸石上负载多种金属均可显著降低塑料裂解的表观活化能^[67]。金属掺杂还可在分子筛中引入新的酸性中心,从而调控催化性能。例如,在 β 分子筛骨架中引入Zr可显著增强路易斯酸位点,同时在不明显削弱Brønsted酸度的情况下优化酸性结构。由于骨架中Zr物种的存在,催化剂的Lewis酸性得到强化,从而提高了聚合物的裂解效率,使其在LDPE裂解反应中表现出优于传统 β 分子筛的催化活性^[68]。此外,引入金属促进剂能够显著改善催化裂解过程中的产气性能。例如,在Ni/ZSM-5催化体系中引入Ca、Ce、La、Mg或Mn等金属,可加快热解反应速率并提高合成气产率,其中Ce和La的促进作用尤为明显,在较高温度条件下可获得更高的合成气产量^[69]。同时,金属物种的存在还能促进甲烷化反应并调控碳骨架异构化过程。Pyo等通过在沸石中引入Ga等金属组分,进一步降低了PP裂解的表观活化能并促进了芳香烃生成,表明金属改性分子筛在调控反应活性与产物分布方面具有重要作用^[70]。

废塑料催化热解过程中,催化剂失活主要源于积炭沉积、孔道堵塞、活性位覆盖以及高温条件下可能发生的结构劣化。其中,积炭是最常见且最重要的导致沸石类催化剂失活的方式,其形成过程通常经历烯烃、芳香烃等积炭前驱体在酸性位点上的

吸附、缩合、环化和脱氢反应,最终生成高稳定性的多环芳香族积炭。随着积炭量增加,催化剂外表面和孔道内活性位点逐渐被覆盖,反应物和中间体的扩散受限,导致裂化活性和产物选择性下降。针对该问题,催化剂再生策略主要包括氧化再生、气化再生和加氢再生等路径。其中,空气或氧气燃烧再生应用最为广泛,通常在400–600℃下将积炭氧化为CO、CO₂和H₂O。然而,该过程放热显著,需严格控制氧浓度、升温速率和再生时间,以避免局部热点、分子筛脱铝、金属烧结或晶体结构破坏^[71,72]。相比之下,臭氧氧化、非热等离子体及Fenton类高级氧化过程可在较低温度下生成高活性氧化物种或羟基自由基,从而实现较温和的积炭去除,具有降低热损伤风险的潜力^[73];但此类方法目前多处于实验研究阶段,其对真实废塑料热解积炭的适用性、再生深度及多循环稳定性仍需进一步验证。气化再生利用CO₂或水蒸气将积炭转化为CO或合成气,但通常需要700–900℃的高温条件,易导致沸石骨架破坏或金属组分烧结,因此更适用于热稳定性较高的催化剂体系^[74]。加氢再生则可将部分积炭转化为甲烷等轻质气体,但往往需要较高的温度或压力,且对重质多环芳香积炭的去除能力有限^[75]。由此可见,未来催化剂再生策略应从再生过程中综合调控氧化强度、传质过程和结构稳定性,系统评估积炭性质、孔结构恢复程度、酸性位点保留率及催化活性恢复水平,从而为废塑料催化热解的连续化和工业化运行提供支撑。

综上,沸石催化剂的催化性能取决于酸性位点、孔结构和扩散路径的协同匹配,而非单纯由酸性强弱决定。强酸位可降低裂解温度并促进芳构化,但过高酸密度和过长停留时间也会诱导二次裂化、芳香族缩合和积炭沉积;层级孔、纳米晶和片层结构可通过缩短扩散路径缓解大分子进入微孔受限的问题;金属改性则能够进一步调节脱氢、氢转移和芳构化过程。由此可见,沸石催化剂更适合围绕轻质烯烃、BTX或汽油馏分等目标产物进行定向设计,其评价指标应从液体总收率扩展至目标产物碳效率、芳烃分布、抗积炭能力和再生后活性保持率。

2.2 FCC催化剂

流化催化裂化(FCC)催化剂是由晶体分子筛、酸性SiO₂-Al₂O₃基质及黏结剂组成的复合催化体系。与沸石相比,FCC催化剂整体酸性较弱,单个活

性中心的催化能力较小,但其结构稳定、成本较低、且可通过增加催化剂用量弥补活性不足。此外,废弃FCC催化剂可以再利用,因此在工业规模应用中具有显著优势。Vollmer等的研究发现,废弃FCC催化剂中沉积的Fe、Ni、V等金属能够增强催化剂基质的芳构化能力,并促进聚合物的预裂解反应^[76]。同时,这些金属沉积会部分覆盖或钝化强酸微孔区,从而在一定程度上降低过度裂化和积炭风险。这表明塑料的芳构化反应并不完全依赖于分子筛的强酸性及其微孔结构,过强的酸性甚至可能对催化剂寿命产生不利影响。进一步研究发现该催化体系中存在反应物预裂解、孔扩散和分子筛二次转化之间的协同作用。聚丙烯通常首先在催化剂基质上发生预裂解,生成较小分子的中间体,而未裂解的大分子链难以直接扩散进入催化剂孔道。随后,中间体在催化剂表面继续发生转化并生成芳香烃等产物。当物料经过热预裂解后再与催化剂接触时,因传质条件得到改善,芳香烃产率可进一步提高。Wang等的研究表明,在复合塑料(PET/LDPE和PA6/LDPE)催化热解过程中,废弃FCC催化剂可降低油品和蜡中含氧化合物的含量,但由于其脱氮能力有限,油相中含氮化合物的比例有所增加^[77]。与非催化热解相比,在PET/LDPE快速热解过程中,FCC催化剂可减少重质油中含氧化合物的种类;而在PA6/LDPE催化热解过程中,因PA6与LDPE产生的含氧自由基相互作用,含氧化合物的数量有所增加。Sedran等将LDPE溶解于甲苯中,在三种商用FCC催化剂上进行裂解反应,以评估塑料加入FCC原料后的转化行为^[78]。结果表明不同催化剂体系表现出较为一致的产物分布特征,裂解产物主要集中于汽油馏分,并含有较高比例的芳香烃。反应过程中还生成一定量的气体产物,包括具有较高经济价值的C3-C4轻质烯烃,以及一定比例的C4-C5异构烷烃。研究还指出,由塑料转化产生的额外焦炭沉积对FCC装置的正常运行影响较小。由此可见,FCC催化剂更适合与现有炼化流程耦合来处理废塑料。对于高含氯、高含氧或高含氮的塑料,则仍需配套相应的脱氯、脱氧和脱氮策略。

FCC催化剂的优势主要体现在工业装置兼容性、催化剂循环经验和炼化流程耦合潜力上。与新制分子筛相比,废FCC催化剂的酸性、孔结构和沉积金属已发生变化,但其基质预裂解能力、成本优势和可再利用属性使其适合处理聚烯烃类或预处

理后的混合塑料。需要指出的是,废FCC体系并不一定追求最高芳烃选择性,而更适合与汽油馏分、轻质烯烃或炼厂共处理路线相结合。对于含氯、含氧、含氮或多层复合塑料,仍需配置原料预处理、脱氯脱氧、催化剂再生和油品后处理单元,否则催化剂寿命、装置腐蚀和产品标准将成为限制因素。

2.3 金属氧化物催化剂

金属氧化物可通过表面酸碱位、氧空位和可变价态调控塑料裂解及含氧中间体转化。不同氧化物的酸碱性质和表面结构差异会显著改变反应路径。例如,ZnO具有较强的碱性,在PET催化热解过程中能够在较低温度下有效促进苯甲酸和对苯二甲酸(TPA)等中间体的脱羧反应,从而显著提高芳香烃尤其是苯的生成比例,使油相中苯比例最高可达88.8%^[79]。而MgO、TiO₂和ZrO₂的碱性较弱,脱羧能力有限,通常需要比ZnO高约50-70°C的反应温度才能实现类似转化。由此可见,单一氧化物更适合用于调控脱羧、脱氧或脱氯等特定步骤,但难以同时满足聚烯烃深度裂解和高选择性产物生成的需求。

结构设计是提升金属氧化物催化性能的重要手段。Chen等通过沉积,涂覆,煅烧三步法构建由介孔二氧化硅夹持的超小非晶ZrO₂纳米颗粒结构(图3a,b),可将活性ZrO₂位点稳定分布于两层介孔硅片之间,使聚烯烃大分子能够通过径向介孔通道扩散至催化活性中心^[80],在该位点上发生选择性氢解断裂,生成以C18为中心分布的烃类产品。如图3c,机理研究表明Zr(O)₂型表面位点可通过异裂方式活化H-H与C-H键,形成含Zr-H或Zr-烃基的双功能有机锆物种,并经插入及 β -烷基消除实现C-C键断裂。此外,介孔限域结构有助于调控长链分子的取向与产物扩散,从而进一步提升催化选择性。

金属氧化物还可作为载体或界面调控的平台,通过调控酸碱性质、孔结构及金属分散度实现对反应路径和产物选择性的调节。其中,Al₂O₃因具有较大的孔体积和高比表面积,可有效容纳体积较大的聚合物或初级裂解中间体并促进扩散,同时其Lewis酸性有助于聚合物断裂。Wang等通过共沉淀制备的Fe-Ce@Al₂O₃催化剂在PC催化热解中表现出较高芳香烃生成能力^[81]。活性主要源于Al₂O₃具有较高含量的弱酸性位点、较大的孔容和比表面积,以及Fe和Ce活性物种在Al₂O₃上的良好分散。较大

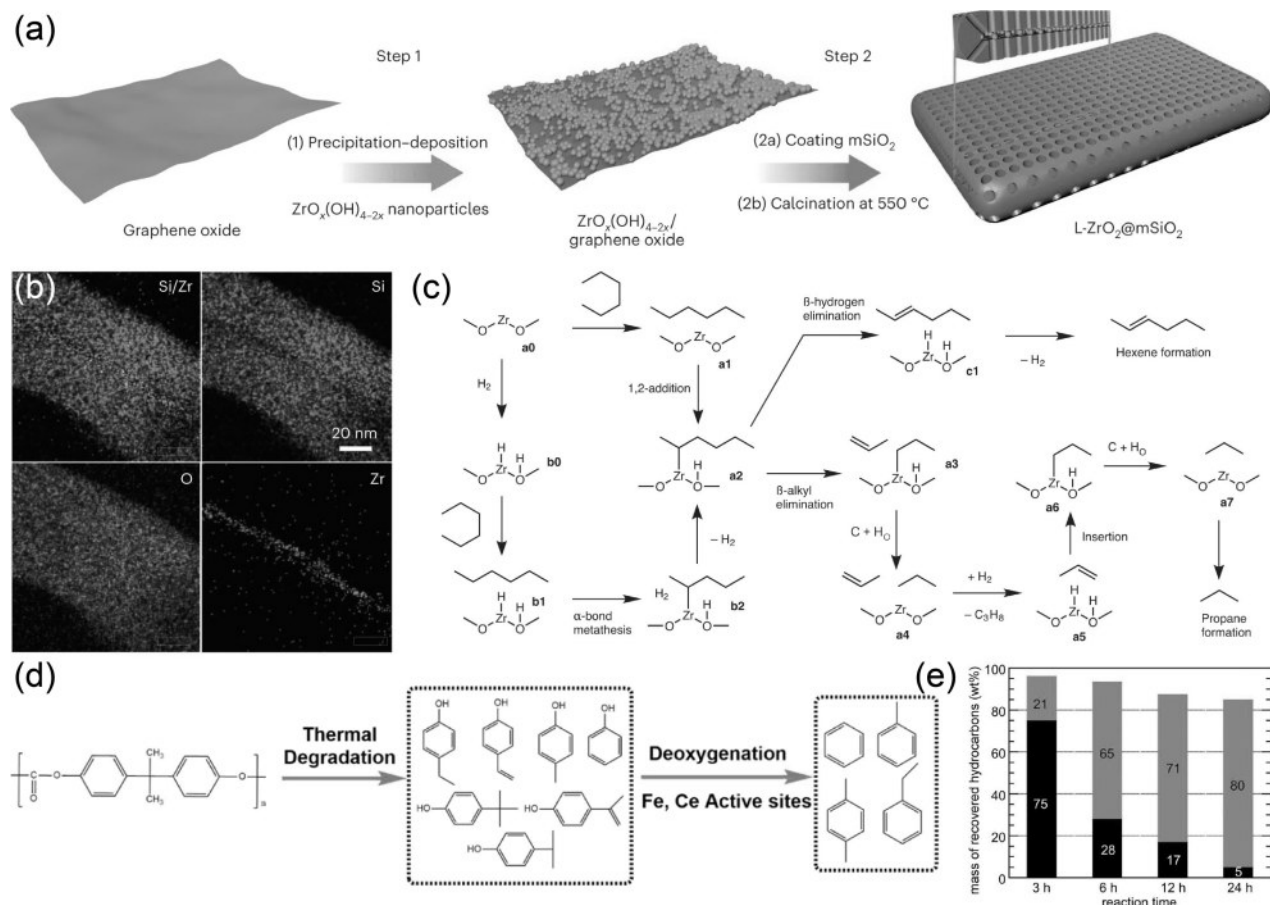


图3 金属氧化物及负载型催化剂促进聚合物定向转化的构效关系: L-ZrO₂@mSiO₂的(a)合成示意图和(b)EDS图; (c)Zr(O)₂/m-ZrO₂和H-Zr(O)(OH)/m-ZrO₂模型上正己烷氢解反应路径示意图^[80]; (d)在Fe-Ce@Al₂O₃催化剂作用下对聚碳酸酯进行热解以生成芳香烃的主要反应途径^[81]; (e)Pt/γ-Al₂O₃主要热解产物组分的演变^[82]

Fig. 3 Structure-reaction relationships for promoting polymer-directed conversion using metal oxides and supported catalysts: (a) schematic illustration of the synthesis of L-ZrO₂@mSiO₂ and (b) the corresponding EDS mapping; (c) proposed reaction pathways for n-hexane hydrogenolysis over Zr(O)₂/m-ZrO₂ and H-Zr(O)(OH)/m-ZrO₂ models; (d) main reaction pathways for the catalytic pyrolysis of polycarbonate to aromatic hydrocarbons over Fe-Ce@Al₂O₃; (e) evolution of the major pyrolysis product distribution over Pt/γ-Al₂O₃

的孔容促进了由初级酚类物质衍生出的酚类物质的扩散性,使其能够与铁和铈的活性位点接触,这有利于酚类物质的脱氧反应(图3d),从而提高单环芳烃产率相较于无催化条件约三倍。Zhang等开发的Pt/Al₂O₃体系不属于传统意义上惰性气氛下的催化热解,而是聚乙烯在Pt位点和Al₂O₃界面上发生串联氢解/芳构化的热催化升级过程(图3e)^[82]。该体系虽无需外加溶剂和分子氢,但其反应本质依赖聚合物链内氢转移、金属位点促进的C-C/C-H键活化以及芳构化过程耦合,因而应与常规热解体系区分讨论。所得主要产物为具有较高附加值的长链烷基芳烃和烷基环烷烃(平均碳数约C30)。尽管此类多功能体系在选择性调控方面优势显著,但反应时间较长仍限制了其工业化应用。

金属氧化物催化剂更适合用于脱羧、脱氧、氢

解以及氢转移-芳构化等定向反应,其作用不仅来自酸碱位点,还与氧空位、金属价态、金属分散度及金属/载体界面结构密切相关。与强酸沸石侧重聚烯烃深度裂化不同,金属氧化物更适合处理PET、PC等含氧塑料,或作为双功能催化体系中的界面调控组分。由于部分金属氧化物体系涉及外部H₂或供氢反应,其环境优势必须结合氢源碳强度和产品替代对象进行评价。因此,该类催化剂的评价重点应由总转化率转向目标官能团去除效率、产物碳数分布、金属利用效率、界面稳定性和循环再生能力。

2.4 黏土催化剂

黏土类催化剂是结构和性质与沸石相似的材料,其成本低、来源丰富且具备适中的酸性和介孔结构,可作为低成本废塑料裂解催化剂。天然黏土的酸性主要来源于层间阳离子与水分子作用形成

的布朗斯特酸位,其强度与阳离子的极化能力密切相关;同时,层状结构边缘Si-O-Si键断裂形成的硅醇基也可提供酸性位点^[83]。此外,晶体边缘的 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 等金属离子及可交换阳离子能够形成路易斯酸中心。在较低的反应温度下,黏土催化剂的活性通常低于USY沸石,但在较高温度下仍可实现PE的完全分解,并获得约70%的液体产率;而USY沸石体系往往产生更多焦炭,液体产率低于50%。由于酸性相对温和,黏土催化体系更倾向生成分子量较大的液体烃类产物;强酸性沸石则易引发过度裂化反应,生成气体和轻质烯烃^[84]。Budsaereechai等研究表明膨润土颗粒用于PS、PP、LDPE和HDPE热解时可显著提高热解油的热值并降低黏度,有利于获得可直接替代柴油或汽油的液体产物^[85],且颗粒状催化剂能够有效避免催化床层压降过大问题。由于膨润土具有较强的酸性,反应过程中未观察到蜡的生成。通过硫酸等无机酸进行酸活化处理,可通过部分浸出八面体层中的金属阳离子并打开晶体边缘结构改变矿物晶体结构,从而扩大孔径、提高孔体积并显著增大比表面积,使反应物分子更易接触内部孔道。此外,酸处理还会生成新的酸性位点,使改性黏土同时具有原有羟基位点以及由金属离子形成的路易斯酸中心,从而增强其整体酸性与催化活性^[40]。例如,Mahmudur等以硫酸处理高岭

土,通过 Al^{3+} 的浸出破坏其层状结构,生成 SiO_2 和无定形相,同时提高Si/Al比和比表面积^[86]。催化性能比较表明,经3 M硫酸活化后的高岭土在催化剂与塑料质量比为1:5时表现出最高活性,液体烃产率达到83%。综合来看,黏土类催化剂的技术优势在于来源广、成本低和酸性温和。较弱酸性可降低过度裂化和深度芳香族缩合风险,有利于形成较宽碳数分布的液体燃料范围烃类;但其低温活性、形选能力和目标化学品选择性通常弱于分子筛。因而,黏土催化剂更适用于低成本燃料化利用或与分子筛、金属氧化物构建复合体系。后续研究可通过酸活化、金属柱撑、层间孔结构调节和成型强度优化,提高其传质性能、机械稳定性和多周期使用能力。

不同催化剂体系在废塑料热解中的作用不仅取决于其酸性、孔结构和活性位点类型,也受到塑料种类、反应温度、停留时间、反应气氛和催化剂/塑料比例等因素共同影响。为便于比较各类催化剂在不同热催化转化体系中的代表性表现,表2汇总了典型催化剂类型、塑料原料、反应条件及产物分布。需要说明的是,表中数据来源于不同文献,其反应器形式、进料方式、产物收集方法和质量平衡标准并不完全一致,因此更适合用于比较产物分布趋势,而不宜作为催化剂性能的绝对排序依据。

表2 不同催化剂的热解环境及热解产物

Table 2 Pyrolysis condition of different catalysts and pyrolysis products of plastics

催化剂类型	塑料类型	温度 (°C)	时间	气氛	反应产物分布(%)				参考文献
					气	油	蜡	残留物	
天然沸石	PE	450	75 min	N_2	34.2	16.0	49.8	/	[87]
	PP				75.4	14.0	10.6	/	
	PS				12.8	54.0	33.2	/	
层级 β 沸石	HDPE	380	2 h	/	15.1	81.9	3.0	/	[88]
Al-MCM-41	PE:PP=6:5	500			34.8	64.9	0.3	/	
USY沸石	PP	450	50 min	N_2	16.8	82.0	1.2	/	[89]
	PE				26.8	71.0	2.2	/	
20% Al- Al_2O_3	20% PET + PS	450	1 h	/	50.5	44.6	/	3.89	[90]
Fe-PILC	42% HDPE + 35% PP + 18% PS + 5% PET	500	30 min	N_2	18.0	79.3	/	2.7	[91]
FCC	PP	450	30 min	N_2	66.0	29.0	5	/	[76]
Al-SBA-15	PE:PP=6:5	500	30 min	N_2	10.9	89.1	/	/	[92]
MgCO_3	HDPE	450	1 h	/	/	33.6	/	/	[93]

续表

催化剂类型	塑料类型	温度 (°C)	时间	气氛	反应产物分布(%)				参考文献
CaCO ₃				/	/	32.2	/	/	
BaCO ₃				/	/	29.6	/	/	
Ni/NbO _x	PE	240	5 h	H ₂	4.0	95.0	/	1.0	[94]
Ni/Al ₂ O ₃	HDPE	400	2 h	N ₂	/	78.1	/	/	[95]
HZSM-5	HDPE	400	1 h	N ₂	12.0	14.3	/	73.7	[96]
		450			15.1	81.0	/	3.9	
Ru/beta	PP	215	16 h	H ₂	10.5	67.0	22.5	0	[97]
Ru/FAU					3.2	52.0	44.8	0	
Ni/ZSM-5	35% LDPE/32% HDPE/24% PP/4% PVC/3% ethylene-propylene dimer/2% polystyrene	510	2 h	N ₂	26.0	63.0	11.0	/	[98]
Ni/SAPO-11					23.0	64.0	13.0	/	
AlCl ₃	PE	60	30 min	air	18.0	80.0	2.0	0	[99]
红泥	PE/PP/PS/PET/PVC	500	30 min	N ₂	41.3	57.0	1.7	/	[23]
Cu@TiO ₂	LDPE	300	30 min	/	/	86.4	/	/	[100]
ZSM-5	HDPE	500	35 min	N ₂	42.5	36.0	21.5	/	[101]
MCM-41	LDPE	380	30 min	N ₂	41.6	34.1	/	24.3	[102]
	HDPE				37.3	23.2	/	39.5	
FCC	HDPE/LDPE/PP	450/ 500	17 min	N ₂	0.6- 6.2	38.5- 67.3	/	26.5- 61.0	[103]
HZSM-5	Polyolefin mixture/PS/ABS/PET	450/ 480	2 h	N ₂	28.7	48.3	18.0	/	[104]
HUSY	PP	380	72 min	N ₂	9.5	90.0	/	/	[105]
二氧化硅-氧化铝	PP				6.7	90.3	/	/	
Ru/ZrO ₂	PE	250	8 h	H ₂	28.0	69.0	3.0	/	[106]
	PP				27.0	71.0	2.0	/	
Pt/WO ₃ /ZrO ₃ + HY	LDPE	250	2 h	H ₂	11.0	89.0	/	5.0	[107]
HY (30)	LDPE				9.0	83.0	/	6.0	
L-ZrO ₂ @mSiO ₂	PE	300	20 h	H ₂	14.0	86.0	/	/	[80]
LSP-Z100	HDPE	240	4 h	N ₂	0.6	81.2	/	18.2	[108]
Ni-WO ₃ /Al ₂ O ₃ + beta	PE	280	4 h	H ₂	8.0	77.8	/	13.8	[109]
ZSM-5 纳米片	PE	280	/	1% H ₂ , 9% Ar, 90% N ₂	/	/	/	/	[54]

注：“/”表示原文未报道。由于不同研究所采用的反应器类型、加热速率、进料方式、停留时间、催化剂/塑料质量比、反应气氛、产物收集方式和质量平衡标准存在差异，表中产率数据仅用于反映各体系在相应实验条件下的代表性产物分布趋势，不宜直接进行绝对性能排序或归一化比较。表中H₂气氛或供氢条件下的Ni/NbO_x、Ru/beta、Ru/ZrO₂、Pt/WO₃/ZrO₃+HY、L-ZrO₂@mSiO₂和Ni-WO₃/Al₂O₃+beta等体系涉及加氢裂化、氢解或氢转移耦合过程，其反应路径、氢源需求和系统边界均不同于惰性气氛下的常规催化热解。因此，这些数据仅作为广义热催化转化路径的代表性结果列示，不作为严格催化热解性能的直接比较依据。

由表2可见强酸性沸石能够促进聚烯烃向轻质 烃和芳香烃转化，但也容易造成过度裂化和积炭；

介孔铝硅酸盐及层级孔沸石有利于缓解扩散限制,提高液体产物比例;FCC催化剂虽酸性弱于典型分子筛,但具有成本低、易与炼厂装置耦合和废催化剂再利用等优势。金属氧化物更适合调控PET和PC等含氧塑料的脱羧、脱氧及定向断链,黏土类催化剂则在低成本液体燃料制备方面具有潜力。需要注意的是,同一催化剂在不同文献中的产物分布差异往往来自反应器、气氛、停留时间、催化剂/塑料比和产物定义不同。因此,催化剂比较应向统一边界下的活性、选择性、寿命、再生能力和目标产品价值综合评价转变。

3 共热解技术

共热解是指两种或多种原料在同一热解体系中发生热转化,并通过挥发分、自由基、氢供体、矿物质或焦炭中间体之间的相互作用改变产物分布和品质。需要指出的是,共热解并不必然等同于分子层面的正协同;若混合热解结果仅等于各单独热

解结果的质量加权平均值,则更接近物理混合过程。只有当实验产率或产物组成显著偏离理论加权值时,才能认为存在可量化协同效应。废塑料通常具有较高氢碳比,可为生物质、低阶煤或废轮胎热解产生的含氧/芳香自由基提供氢源;生物质、煤和轮胎中的矿物质、含氧官能团、芳香结构、硫氮组分及炭黑则会改变脱氧、芳构化、成炭或气化过程。本章重点讨论废塑料与生物质、低阶煤和废轮胎共热解中的相互作用、产物调控目标及其局限。表3表明废塑料共热解的价值不只在提高液体产率,更在于利用不同原料的氢碳比、氧含量、矿物质和芳香结构差异调控产物品质。与单一废塑料热解相比,共热解可在一定程度上拓宽原料来源并改善油品组成,但也会引入灰分、硫氮、氯或多环芳烃等新的控制对象。后续研究应由产率比较进一步转向自由基证据、同位素示踪、原位质谱/红外和分子模拟相结合的机理验证,并与热解油升级需求、污染控制和系统碳效率评价相衔接。

表3 废塑料与典型固体废弃物共热解的目标、优势与产物类型

Table 3 Objectives, advantages, and product types of co-pyrolysis between plastic waste and typical solid wastes

共热解体系	主要目标	优势/协同机制	主要产物类型	关键限制
生物质+聚烯烃	降低生物油含氧量,提高热值	聚烯烃裂解自由基供氢,促进醛、酮等含氧中间体脱氧	脂肪烃、芳香烃、低含氧生物油	协同强度受H/C比、矿物质和塑料比例影响,过量塑料可能降低生物质资源属性
生物质+PS	提高芳烃和苯乙烯类化学品产率	PS生成苄基/苯乙烯自由基,易与生物质挥发分发生芳构化反应	苯乙烯、乙苯、BTEx及芳香族油品	可能增加多环芳烃风险,需控制温度和气相停留时间
低阶煤+聚烯烃/PS	提高煤焦油产率和轻质组分比例	塑料作为氢供体稳定煤热解自由基,抑制缩聚成炭	轻质焦油、脂肪烃、芳香烃、H ₂ 和CH ₄	煤种差异大,矿物质和热塑性变化可能导致正/负协同并存
废轮胎+聚烯烃	改善轮胎热解油气组成	橡胶与聚烯烃自由基交互,促进炔/烯烃生成并调节芳构化	C1-C4气体、脂肪烃、轮胎热解油	含硫、含氮和炭黑组分复杂,油品仍需脱硫/脱氮升级
含PVC/PET混合塑料+生物质/藻类	原位脱氯或脱氧,降低腐蚀和油品杂质	碱金属、碱土金属或矿物组分吸收HCl并促进脱羧	低氯油品、CO/CO ₂ 、芳香酸衍生物	HCl仍可能造成设备腐蚀和催化剂中毒,需配套脱氯剂与尾气净化

3.1 生物质与废塑料共热解

生物质与废塑料共热解的主要目标是利用塑料的富氢特征改善生物质热解油含氧量高、热值低和稳定性差的问题。生物质是一种重要的可再生能源,其燃烧释放的二氧化碳与植物在光合作用过程中吸收的二氧化碳大致相当,因此通常被认为具有碳中性特征。生物质来源广泛,包括林木、农作物、农业残余物、工业有机废弃物、动物粪便及市政有机废物等^[110,111],其化学组成成分主要为纤维素、半纤维素和木质素^[111,112]。目前生物质已成为全球第四大能源来源,约占全球能源消费的14%^[113]。然而,生物质本身能量密度较低,因此将其转化为能

量密度更高、可替代化石燃料的能源产品具有重要意义。生物质可通过生化转化、物理化学转化以及热化学转化等途径制备生物燃料。其中,热化学转化包括燃烧、水热液化、热解和气化^[114]。与生化转化相比,热化学转化反应速率更快,转化效率更高,并能够生成多种富碳能源产物,因此成为当前生物质转化的主要技术途径^[115]。近年来,生物质与废塑料共热解被认为是一种具有潜力的资源化利用技术。该方法不仅能够将大量废弃物转化为有价值的能源产品,减少填埋量和环境污染,还能够提升能源利用效率,促进循环经济发展。

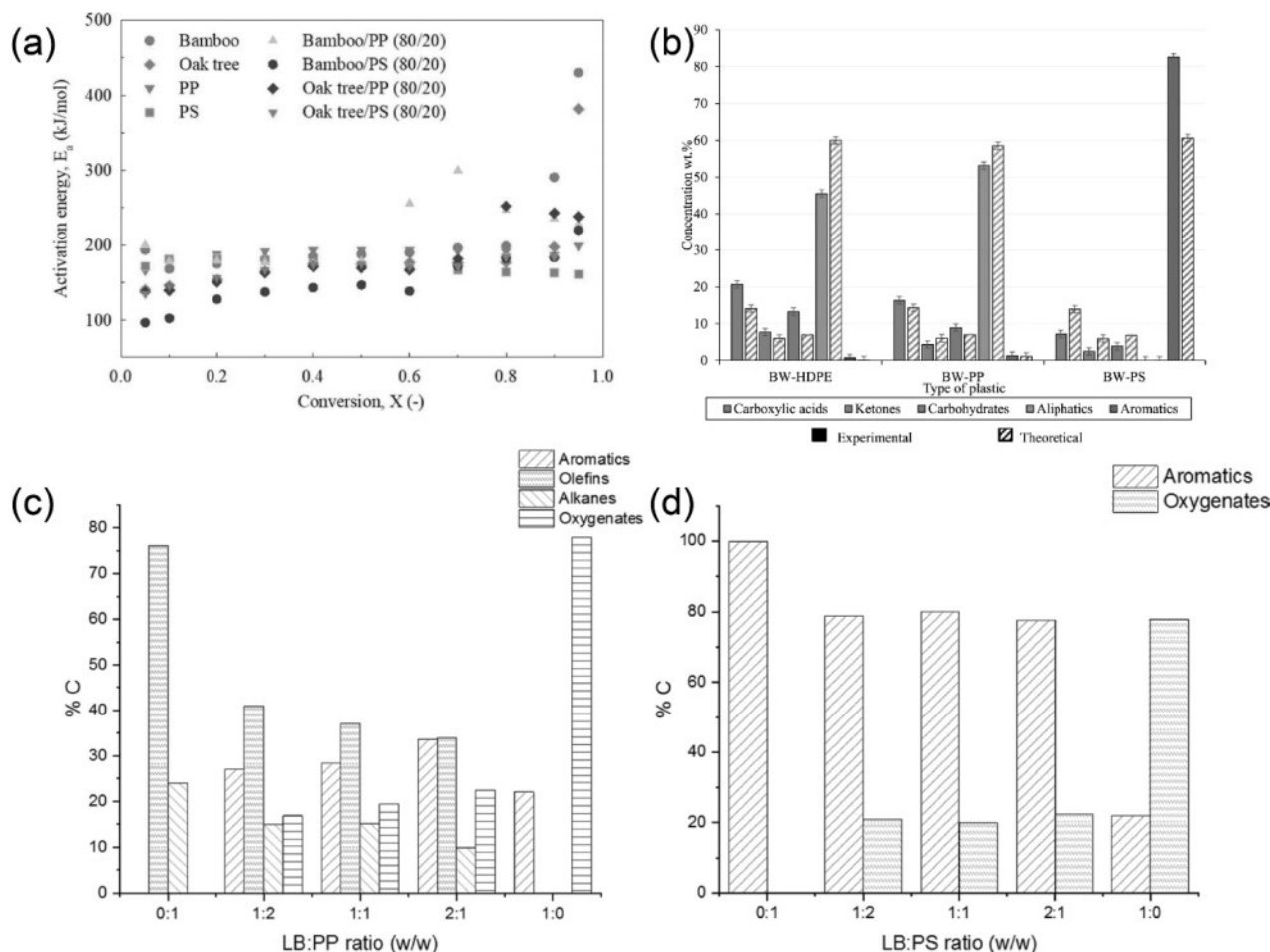


图4 生物质-废塑料共热解协同效应及产物品质调控: (a) 生物质/塑料混合物在不同转化率下的表观活化能^[116]; (b) 山毛榉木与不同聚合物之间的协同作用^[117]; 木质纤维素生物质与 (c) PP 和 (d) PS 共热解体系产物官能团分布^[118]

Fig. 4 Synergistic effect of biomass-plastic co-pyrolysis and product quality regulation: (a) apparent activation energy of biomass/plastic mixtures at different conversion levels; (b) synergistic interactions between beechwood and different polymers during co-pyrolysis; distribution of functional groups in products derived from the co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with (c) PP and (d) PS

从原料来源看,目前常用于废塑料共热解的生物质大致可分为五类:木质生物质、藻类生物质、农业残余物、种子类及食品废弃物^[111]。其中,木质生物质主要来源于木材或林业残余物,富含纤维素和木质素。Jeon 等的研究表明,废木质纤维素与 PP 共热解时,木质纤维素热解生成的炭可能对聚丙烯起到稳定作用^[119]。与单一原料热解相比,共热解所得生物油的品质得到改善,其碳、氢含量提高,氧含量降低,同时具有更高的热值,表明共热解有利于提升燃料性能。Brebti 等采用半连续反应器开展了松果与多种合成聚合物的共热解研究^[120],发现所得油品的组成主要受塑料类型影响,而水相中有机物的种类和含量则与生物质中纤维素和木质素的比例有关。此外,共热解所得炭具有较高的热值,灰分低于 1% 且硫含量很低,可作为固体燃料或活性炭

的制备原料。Thuan Anh Vo 等比较了竹子或橡木与 PP、PS 共热解的动力学特征及产物性质^[116]。结果表明,加入塑料后体系的表观活化能整体降低(图 4a),其中竹材与 PS 共热解体系表现出最明显的协同效应。同时,塑料的加入改变了生物质的原有热解机理,并使指前因子下降。相较于单独热解,共热解可提高液体产物产率,并提升油品和炭的高位热值。油相中非含氧化合物的比例显著增加,主要表现为脂肪烃和芳香烃含量上升;同时,烃类气体增加,而一氧化碳和二氧化碳减少。塑料在体系中提供了富氢组分,有助于改善产物品质并提升燃料价值。Jaafar 等发现,聚乙烯和聚丙烯与山毛榉木共热解呈现负协同效应(图 4b),产物中含氧化合物增加;而与聚苯乙烯共热解则生成富含芳香烃的液体油,该油品热值较高且氧含量明显降低^[117]。此

外,该研究指出,协同作用对液体产率影响不大,但操作条件对产率和产物品质具有决定性作用。Paradela等在松木渣与废塑料共热解的结果分析中也观察到了类似现象^[121]。

藻类生物质在生长过程中对二氧化碳的吸收速率较高,因此被视为一种有效的碳捕集资源^[122]。同时,在后续热化学转化过程中,藻类能够将吸收的碳转化为炭,从而实现碳的长期固定。在藻类与塑料共热解体系中,混合原料在热解条件下转化为气、液、固三相产物,其中挥发分可通过分级冷凝加以分离。所得生物油通常具有更高的高位热值、更低含氧量和更好稳定性,必要时还可通过加氢处理和蒸馏进一步获得高品质烃类产物^[123, 124]。藻类中的蛋白质、碳水化合物和脂类在热解过程中主要生成水、CO、CO₂以及醛、酮、有机酸等含氧挥发物,而塑料则主要产生富含烃类的挥发物,包括脂肪族片段和芳香族结构。在共热解过程中,聚烯烃裂解产生的富氢自由基能够稳定生物质衍生的含氧中间体,并促进脱氧反应。同时,藻类中天然存在的碱金属和碱土金属元素具有催化作用,可促进裂解、脱羧和芳构化等反应^[123, 125]。不同类型的塑料对共热解反应路径和产物分布具有重要影响:聚乙烯和聚丙烯能够提供可迁移氢并生成链脂肪烃,有利于改善生物油性质^[122];聚苯乙烯倾向于生成芳香烃,可提高燃料热值,但可能增加多环芳烃生成风险^[126];PET易产生含氧芳香酸类中间体,不利于脱氧^[127];PVC在分解过程中会释放HCl,但在藻类矿物组分的作用下可部分实现原位脱氯^[128]。

农业残余物来源于农作物秸秆或农业加工副产物,同样被用于与废塑料的共热解研究。Mohammed等考察了棕榈废弃物(空果串和棕榈叶)与塑料共热解的协同效应^[129]。结果表明,空果串与LDPE按1:1混合时生物油产率提升最为显著;而棕榈叶与PP的组合则表现为负协同效应。总体而言,不同原料组合对产物分布影响显著,但在油品组成方面均有利于脂肪烃的生成,同时减少含氧化合物的含量。塑料在热解过程中释放的氢能够促进酸类的脱羧反应以及羰基化合物、糖类的脱羰反应,使氧以CO和CO₂形式被移除,从而改善油品质量。Kumar等研究了木质纤维素生物质与塑料在废FCC催化剂作用下的共热解行为^[118],发现与PP共热解时主要生成甲苯、二甲苯等高附加值化学品(图4c);而与PS共热解时,则更易形成苯乙烯、乙苯等芳香

族产物,芳烃选择性更高(图4d)。PP的加入可提高液体产物的有效氢碳比,而PS体系的变化较小。废FCC催化剂能够促进脱氧反应并提高芳烃含量,使所得油品质量明显优于单纯热解产物,同时也表明原料比例对目标化学品的生成具有关键调控作用。Hassan等引入工业废弃物电弧炉渣衍生的衍生的八面沸石型沸石(FAU-EAFS)作为催化剂,催化甘蔗渣与废弃HDPE共热解^[130]。在最佳反应条件下,生物油产率最高可达68.56 wt%。所得生物油以烃类为主,占比约74.55%,酸、酯等含氧化合物含量显著降低。与单独生物质热解相比,催化共热解不仅减少了含氧组分,还明显提高了油品热值。

种子也可作为废塑料共热解的原料。Inayat等通过塑料与枣核共热解同时获得生物油、生物炭和合成气,产物分布主要受温度和原料比例影响^[131]。随着热解温度升高和塑料比例增加,液体产物产率明显提高;当塑料含量提高至约70%时,液体产率进一步增加。相反,在较低温度或较高生物质比例条件下,更有利于生物炭的生成。在原料比例不变时,提高温度可促进液体产物形成;在恒定温度下,增加塑料比例同样有助于提升生物油产率。Mishra等对马胡亚种子与聚苯乙烯及废弃丁腈手套进行共热解,发现加入约20%的塑料可显著提高液体产物产率,与马胡亚种子单独热解相比获得了更多热解油^[132]。同时,共热解明显改善了油品质量,表现为热值提高、黏度与酸度优化。NMR结果进一步表明加入塑料后芳香族化合物的比例显著增加。GC-MS分析显示,氧含量较高的化合物减少,而烃类物质显著增加,从而提升了热解油的整体燃料性能。

可用于与废塑料共热解的食品废弃物主要为果皮等食品加工残余物。例如马铃薯皮是一种具有潜力的生物质原料,其单独热解所得油品的脂肪族化合物含量较高,有利于燃料生产。Önal等将马铃薯皮与废HDPE共热解^[133],发现HDPE的加入改变了热解油的组成,使羰基、羟基及芳香族含氧化合物的含量降低,而烯烃、二烯烃等烃类化合物显著增加。同时,油品中碳、氢含量提高,氧含量降低,热值明显提升,说明HDPE的加入能够优化热解油的产量与品质。木薯皮与马铃薯皮相似,Adeboye等通过模型模拟预测了木薯皮与聚苯乙烯的共热解行为^[134],模拟结果表明,在温度446.4 °C、反应时间45.2 min、木薯皮与聚苯乙烯质量比为40:60的条件下,可获得约42.71 wt%的最高热解油产率。该热

解油在黏度、热值等性质上均接近传统柴油。

综上,生物质与废塑料共热解的核心在于利用塑料富氢特征与生物质含氧结构之间的互补关系,降低热解油含氧量并提高烃类比例。该过程受生物质组成、塑料类型和混合比例共同影响:聚烯烃可提供脂肪族氢源,聚苯乙烯有利于芳香族产物形成,而PVC和PET可能增加脱氯或脱氧负担。需要注意的是,过高塑料比例虽然可能提高油相烃类含量,却会削弱生物质路线的可再生属性,并增加原料分选和产品稳定性要求。因此,该路线的评价重点应由单纯提高油产率转向降低含氧/含氯组分、控制芳烃和多环芳烃分布、提升油品稳定性以及明确可再生碳贡献。

3.2 低阶煤与废塑料共热解

低阶煤因煤化程度低、氢碳含量低,单独热解时往往因供氢不足导致焦油产率低且重质组分含量高^[135]。废塑料尤其是聚烯烃中的氢含量远高于低阶煤,在与低阶煤共热解时可作为氢供体,通过氢转移和自由基稳定抑制煤热解中间体缩聚,从而提高焦油品质并促进废塑料同步转化^[136]。

在共热解过程中,产物分布与塑料组成密切相关,聚烯烃类塑料有利于焦油中脂肪烃的生成,而聚芳族塑料的加入则会提高芳香族化合物的含量^[137]。Vivero等考察了高密度聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)及其混合物对共热解焦煤的影响,结果表明三种塑料均会降低煤的流动性^[138]。其中PET的作用最为显著,仅添加5 wt.%即可完全破坏煤的热塑性。塑料废弃物一方面在物理层面促使煤中维持流动性的低分子溶剂化组分被移除;另一方面其热解产物通过化学作用参与氢转移反应。Melendi等进一步采用热重-质谱联用技术研究了五种塑料废弃物与焦煤混合体系的热解过程^[139]。结果表明,聚苯乙烯(PS)和PET在煤分解早期释放大量挥发物,对煤的热行为影响更为明显,共热解所得焦炭产率更高。Wu等优化了低阶平朔煤(PC)与PS的混合比例,发现当PC与PS的混合比例为7:3时,共热解体系表现出最显著的协同作用,有利于挥发分释放^[140]。此外,原位质谱结果显示,PS的加入使挥发分释放的峰温提前,并显著促进了氢转移反应。电子顺磁共振分析表明,高密度聚乙烯对热解残渣中稳定自由基浓度具有明显影响,尤其是对氧中心和碳中心自由基^[141]。

ReaxFF分子动力学方法(ReaxFF MD)能够在

大尺度反应体系中模拟化学键的断裂与生成过程,用于揭示煤与塑料协同反应中的自由基行为、中间体演变及反应路径^[142, 143]。Hong等采用ReaxFF MD分子动力学模拟研究了煤与聚乙烯共热解特征^[144],发现在1500~2500 K温度区间内二者表现出明显的协同效应,可提高焦油和气体产率。Feng等结合实验与ReaxFF模拟,系统考察了低阶煤与聚乙烯共热解的协同机制^[145]。结果表明,聚乙烯的加入主要改变了热解产物组成,并促进了较低温度下多取代芳烃的生成。ReaxFF模拟结果与实验现象及热解产物吻合良好,并进一步揭示了小分子气体的动态生成过程。模拟表明,共热解过程中聚乙烯通过促进碳碳键断裂、抑制碳氧键断裂,提高了氢气的生成量,同时减少了含氧气体的产生。

低阶煤与废塑料共热解的主要价值在于借助塑料裂解产生的氢自由基稳定煤热解自由基,抑制重质中间体缩聚并改善焦油组成。该体系具有明显原料依赖性:聚烯烃更有利于增加脂肪族组分,芳香族塑料可提高芳香化合物比例,而PET等含氧塑料可能削弱煤的热塑性并增加含氧气体生成。因此,后续研究应建立煤阶、塑料组成、供氢能力和焦油品质之间的对应关系,并将协同效应从“正负判断”进一步细化为焦油轻质化、含氧组分降低、自由基稳定和残炭结构调控等可量化指标。

3.3 废轮胎与废塑料共热解

废旧轮胎主要由橡胶、炭黑、硫化剂及多种化学添加剂构成。目前,其主要处理方式包括机械回收、粉碎后用于土木工程材料,以及直接燃烧,仍有部分地区采用填埋处理,造成了严重的资源浪费^[146]。热解是废旧轮胎资源化利用的有效途径,可获得热解油,热解气和固体炭等产物。然而热解油主要由脂肪族和芳香族化合物组成,同时含有硫、氮和含氧化合物,后续利用仍需品质提升^[147, 148]。Li等系统研究了废轮胎分别与PE、PVC和PS的混合热解特性及协同效应,发现废轮胎与不同塑料混合热解时综合热解性能和活化能存在明显差异^[149]。在单一组分中,聚乙烯的综合热解性能指数最高,废轮胎最低;在混合热解体系中,废轮胎与PE体系的综合热解性能指数最高,废轮胎与PVC体系最低。在混合体系中,废轮胎与PVC共热解的活化能最低,而与PE共热解时最高。Hu等研究了HDPE、LDPE、PP和PS与废轮胎的共热解行为^[150],指出塑料与轮胎共热解会延迟分解过程并拓宽分解温度

范围。其中,PS与轮胎表现出正协同作用,而PP、HDPE和LDPE与轮胎共热解则表现为负协同作用。在产物分布上,PP、HDPE和LDPE与轮胎共热解时的主要气体产物为甲烷,PS与轮胎共热解则主要生成芳香族化合物及其他碳氢化合物。Alzahrani等^[146]的研究表明,废轮胎与HDPE和LDPE共热解可提高甲烷、C2至C4烃类、一氧化碳和二氧化碳的产率,同时降低芳香族及多环芳烃的产率。这可能与体系中氢自由基增多,进而促进烷烃和烯烃的生成及脱芳构化有关。而轮胎与PET共热解主要表现为二氧化碳增加,C2至C4烃类和一氧化碳减少。轮胎与PP体系共热解时,脂肪族产物减少而芳香族化合物增加,与天然橡胶分解促进芳香族生成有关。轮胎与PS共热解则促进了芳香族化合物的生成,但降低了多环芳烃的产率。此外,Zahid Hussain等在废聚乙烯和轮胎内胎橡胶共热解体系中引入了硼砂,利用其提供空轨道促进聚合物键断裂及二次裂解反应^[151],降低了达到最高液体油产率所需温度。

由此可见,废轮胎与废塑料共热解可视为复杂橡塑混合废弃物的协同热转化过程。轮胎中的橡胶和炭黑会改变裂解温区及芳香族生成路径,塑料则通过供氢或提供芳香族片段调节油气组成。与生物质共热解不同,该体系的关键问题不是脱氧,而是硫、氮、多环芳烃和添加剂衍生污染物控制。因而,后续评价应同时考虑液体产率、硫氮脱除、芳香族分布、炭黑去向和尾气污染物控制效果,并进一步明确轮胎热解油作为燃料或化工原料时所需的升级深度。

4 结论与展望

本文围绕反应器类型、催化剂体系和共热解技术三个方面,系统综述了废塑料热解回收领域的研究进展,并结合TEA和LCA进一步讨论其产业化适用边界。第一,反应器性能的关键不在于单一结构优劣,而在于传热效率、挥发物停留时间、原料适应性、连续化能力和目标产物之间的匹配。固定床适合基础研究,流化床、喷动床和回转窑更具规模化潜力,螺旋反应器和微波/射频反应器则分别面向分布式处理和特殊加热强化。第二,催化剂设计应围绕酸性位点、孔扩散、功能界面和抗失活能力协同展开。强酸沸石有利于轻质烃和芳烃生成,但易引

发过度裂化和积炭;FCC催化剂具有炼厂耦合优势;金属氧化物和双功能催化剂可调控脱氧、氢解和芳构化;黏土催化剂在低成本液体燃料制备方面具有潜力。第三,共热解能够通过氢转移、自由基稳定、矿物催化和脱氧/芳构化反应改善产物品质,但其协同效应应通过实验值与理论加权值的偏差进行量化,并进一步关联热解油稳定性、杂质控制和后续升级需求。

综合来看,废塑料催化热解工业化的核心瓶颈在于催化过程的时空动态性与工程系统所要求的稳态、可控、经济性之间存在结构性矛盾。催化剂失活与再生、工程放大、技术经济性和生命周期影响并非孤立问题,而是这一核心矛盾在不同维度的具体映射,共同构成了从实验室迈向产业化的关键约束。对于连续化装置而言,积炭沉积、孔道堵塞、活性位覆盖、杂质中毒以及高温结构劣化会增加催化剂补充量、再生能耗和停机维护成本,因此催化剂再生策略不宜仅以“积炭去除率”评价,还应同时考察再生后活性和选择性恢复、多周期稳定性、单位产品催化剂消耗以及再生过程引入的额外排放。从工程放大角度看,反应器设计应与连续进料、热解气自供热、在线脱氯/脱氧、气固分离、分级冷凝和油品升级单元协同优化;固定床更适合离线再生或双床切换,流化床和FCC耦合体系更便于在线烧焦与催化剂循环,而微波等特殊能量输入过程还需同时评价能量耦合效率、设备复杂度和放大可行性。TEA表明,废塑料热解路线的竞争力高度依赖处理规模、原料价格、分选和预处理成本、目标产品价格、副产气回用效率以及分离升级投资;LCA则提示其环境收益受电力和热源结构、产品替代路径、油品精制深度、氢源碳强度、废物收集半径和系统边界设定影响显著。因此,未来研究应将实验室转化率、油产率和单次选择性进一步转化为连续运行时间、催化剂寿命、单位产品能耗、油品升级成本、污染控制费用、温室气体减排潜力和碳资源利用效率等工业指标,建立反应器稳定性、催化剂再生、产品标准和TEA/LCA边界条件相互耦合的评价体系。

总体而言,废塑料催化热解的工业化不应仅依赖单点催化活性提升,而需要在原料分级、反应器工程、催化剂循环、产品标准、过程经济性和环境效益之间建立闭合优化路径。后续工作应重点发展低成本、抗积炭且可循环再生的催化体系,明确PVC、PET、PA和多层复合包装等复杂组分对催化剂

寿命和产品质量的影响边界,推动热解油由废弃物流向燃料或化工原料转化,并探索与蒸汽裂解、FCC、芳烃生产或加氢装置的耦合路线。只有当热解过程在技术可行、经济可承受和环境收益可验证三方面同时满足要求时,其在塑料循环利用和低碳化工体系中的应用价值才能得到充分体现。

致谢:本综述受到日本JST-COI-NEXT项目(编号JPMJPF2104)支持。

参考文献

- [1] Hansen N M L, Plackett D. Sustainable films and coatings from hemicelluloses: a review[J]. *Biomacromolecules*, 2008, **9**(6): 1493–1505.
- [2] 王国程, 肖皓宇, 伍靖源, 等. 聚烯烃塑料热解蜡的制备与应用. *化工进展*[J], 2026, DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2025-1587.
Wang, G, -C, Xiao, H-Y, Wu J-Y, et al. Production and application of pyrolysis wax derived from polyolefin plastics. *Chemical Industry and Engineering Progress*[J], 2026, DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2025-1587.
- [3] 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.
- [4] Jambeck J R, Geyer R, Wilcox C, et al. Plastic waste inputs from land into the ocean[J]. *Science*, 2015, **347**(6223): 768–771.
- [5] Barnes D K A, Galgani F, Thompson R C, et al. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2009, **364**(1526): 1985–1998.
- [6] Wagner M, Scherer C, Alvarez-Muñoz D, et al. Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know [J]. *Environmental Sciences Europe*, 2014, **26**(1): 12.
- [7] Rillig M C. Microplastic in terrestrial ecosystems and the soil?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(12): 6453–6454.
- [8] 靳知远, 王菁, 马跃, 等. 废旧聚苯乙烯塑料的催化热解研究进展[J]. *塑料*, 2022, **51**(6): 113–120.
Jin Z Y, Wang J, Ma Y, et al. Progress in catalytic pyrolysis of polystyrene plastics[J]. *Plastics*, 2022, **51**(6): 113–120.
- [9] Nafiu S A, Azeez M O, AlAqad K M, et al. Waste plastic management: Recycling and the environmental health nexus[J]. *Cleaner Materials*, 2025, **15**: 100291.
- [10] Lee J E, Lee D, Lee J, et al. Current methods for plastic waste recycling: Challenges and opportunities[J]. *Chemosphere*, 2025, **370**: 143978.
- [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] Thiounn T, Smith R C. Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste[J]. *Journal of Polymer Science*, 2020, **58** (10): 1347–1364.
- [13] Zhou Y, Zhang J X, You S P, et al. Bio-upcycling PET waste: Advances in enzymatic hydrolysis and biosynthesis of value-added products[J]. *Biotechnology Advances*, 2025, **84**: 108685.
- [14] Siracusa C, Celestre V, Quartarello F, et al. There and back again: recovery of terephthalic acid from enzymatically hydrolyzed polyesters for resynthesis[J]. *ACS Sustainable Resource Management*, 2025, **2**(2): 334–342.
- [15] da Silva E P, Fragal V H, Fragal E H, et al. Sustainable energy and waste management: How to transform plastic waste into carbon nanostructures for electrochemical supercapacitors[J]. *Waste Management*, 2023, **171**: 71–85.
- [16] Hasan M M, Haque R, Jahirul M I, et al. Pyrolysis of plastic waste for sustainable energy Recovery: Technological advancements and environmental impacts[J]. *Energy Conversion and Management*, 2025, **326**: 119511.
- [17] Marcilla A, Beltrán M I, Navarro R. Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **86**(1/2): 78–86.
- [18] Aguado J, Serrano D P, San Miguel G, et al. Feedstock recycling of polyethylene in a two-step thermo-catalytic reaction system[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, **79**(1/2): 415–423.
- [19] FakhreHoseini S M, Dastanian M. Predicting pyrolysis products of PE, PP, and PET using NRTL activity coefficient model[J]. *Journal of Chemistry*, 2013, **2013**: 487676.
- [20] Wang C Q, Wang H, Fu J G, et al. Flotation separation of waste plastics for recycling: a review[J]. *Waste Management*, 2015, **41**: 28–38.
- [21] Miranda R, Yang J, Roy C, et al. Vacuum pyrolysis of PVC I. kinetic study[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, **64**(1): 127–144.
- [22] Miskolczi N, Borsodi N, Buyong F, et al. Production of pyrolytic oils by catalytic pyrolysis of Malaysian refuse-derived fuels in continuously stirred batch reactor[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, **92**(5): 925–932.
- [23] 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.
- [24] Beheshti S M, Ghassemi H, Shahsavan-Markadeh R. Process simulation of biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor[J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, **94**: 345–352.
- [25] Mastellone M L, Perugini F, Ponte M, et al. Fluidized bed pyrolysis of a recycled polyethylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, **76**(3): 479–487.
- [26] Aguado R, Prieto R, José M J S, et al. Defluidization modelling of pyrolysis of plastics in a conical spouted bed reactor[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2005, **44**(2): 231–235.
- [27] 蒋琳, 张同旺, 刘荣正, 等. 浅层喷动床中高密度颗粒流化规律的实验和模拟研究[J]. *中国粉体技术*, 2025, **31**(2): 1–14.
Jiang L, Zhang T W, Liu R Z, et al. Experimental and simulation study on fluidization behavior of high-density particles in a shallow spouted bed[J]. *China Powder Science and Technology*, 2025, **31**(2): 1–14.
- [28] Hafeez S, Pallari E, Manos G, et al. Catalytic conversion and chemical recovery[M]//*Plastics to Energy*. Amsterdam: Elsevier, 2019: 147–172.

- [29] Hasan M M, Rasul M G, Jahirul M I, et al. Characterization of pyrolysis oil produced from organic and plastic wastes using an auger reactor[J]. *Energy Conversion and Management*, 2023, **278**: 116723.
- [30] Park K B, Choi M J, Chae D Y, et al. Separate two-step and continuous two-stage pyrolysis of a waste plastic mixture to produce a chlorine-depleted oil[J]. *Energy*, 2022, **244**: 122583.
- [31] Badger P C, Fransham P. Use of mobile fast pyrolysis plants to densify biomass and reduce biomass handling costs: a preliminary assessment[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2006, **30**(4): 321–325.
- [32] 姬国钊, 张瑜涛, 包津维, 等. 回转窑热解废塑料过程中固体颗粒的运动与传热模拟[J]. *科学通报*, 2020, **65**(26): 2895–2902.
- Ji G Z, Zhang Y T, Bao J W, et al. The simulation of particle movement and heat transfer in rotary kiln for plastic waste pyrolysis[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, **65**(26): 2895–2902.
- [33] Zhang M, Zhang Y T, Ma D X, et al. Numerical investigation on the heat transfer of plastic waste pyrolysis in a rotary furnace[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **445**: 136686.
- [34] Suzuki T, Okazaki T, Yamamoto K, et al. Improvements in pyrolysis of wastes in an externally heated rotary kiln (measurements of the overall heat transfer coefficient from the wall to wastes) [J]. *Journal of Thermal Science and Technology*, 2008, **3**(3): 523–531.
- [35] Lam S S, Chase H A. A review on waste to energy processes using microwave pyrolysis[J]. *Energies*, 2012, **5**(10): 4209–4232.
- [36] Fernandez Y, Arenillas A, Menéndez J A. Microwave heating applied to pyrolysis[M]//*Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials*. Rijeka, Croatia: IntechOpen, 2011: 723–752.
- [37] Hussain Z, Khan K M, Perveen S, et al. The conversion of waste polystyrene into useful hydrocarbons by microwave-metal interaction pyrolysis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, **94**(1): 145–150.
- [38] Lee S, Lee H, Lee J, et al. Sustainable chemical recycling of waste plastics into olefins through low-pressure hydrothermal liquefaction and microwave pyrolysis: Techno-economic analysis and life cycle assessment[J]. *Energy Conversion and Management*, 2024, **317**: 118861.
- [39] Yadav G, Singh A, Dutta A, et al. Techno-economic analysis and life cycle assessment for catalytic fast pyrolysis of mixed plastic waste[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, **16**(9): 3638–3653.
- [40] Wang Z X, Zhang J H, Wu Q H, et al. A review of recent advances in thermal-catalytic cracking of plastic waste[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2026, **16**(1): 38–71.
- [41] Wang X Y, Ma Y, Wu Q M, et al. Zeolite nanosheets for catalysis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, **51**(7): 2431–2443.
- [42] Hu Z P, Han J F, Wei Y X, et al. Dynamic evolution of zeolite framework and metal-zeolite interface[J]. *ACS Catalysis*, 2022, **12**(9): 5060–5076.
- [43] Bensafi B, Chouat N, Djafri F. The universal zeolite ZSM-5: Structure and synthesis strategies. A review[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, **496**: 215397.
- [44] Yan P X, Wang H Y, Liao Y H, et al. Zeolite catalysts for the valorization of biomass into platform compounds and biochemicals/biofuels: a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, **178**: 113219.
- [45] Bai R S, Song Y, Li Y, et al. Creating hierarchical pores in zeolite catalysts[J]. *Trends in Chemistry*, 2019, **1**(6): 601–611.
- [46] Louis B, Ocampo F, Yun H S, et al. Hierarchical pore ZSM-5 zeolite structures: From micro- to macro-engineering of structured catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **161**(3): 397–402.
- [47] Smit B, Maesen T L M. Towards a molecular understanding of shape selectivity[J]. *Nature*, 2008, **451**(7179): 671–678.
- [48] Cheng Y T, Wang Z P, Gilbert C J, et al. Production of p-xylene from biomass by catalytic fast pyrolysis using ZSM-5 catalysts with reduced pore openings[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**(44): 11097–11100.
- [49] Manos G, Garforth A, Dwyer J. Catalytic degradation of high-density polyethylene on an ultrastable-Y zeolite. nature of initial polymer reactions, pattern of formation of gas and liquid products, and temperature effects[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, **39**(5): 1203–1208.
- [50] Pierella L B, Renzini S, Anunziata O A. Catalytic degradation of high density polyethylene over microporous and mesoporous materials[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, **81**(1/2/3): 155–159.
- [51] Carlson T R, Tompsett G A, Conner W C, et al. Aromatic production from catalytic fast pyrolysis of biomass-derived feedstocks[J]. *Topics in Catalysis*, 2009, **52**(3): 241–252.
- [52] Zhang Y, Zhao J, Zhang L, et al. Tandem pyrolysis catalytic reforming of plastic waste to high-yield monocyclic aromatics by one-step microwave catalysis[J]. *Energy Conversion and Management*, 2024, **312**: 118571.
- [53] Zhang L T, Wu Q H, Fan L L, et al. Monocyclic aromatic hydrocarbons production from NaOH pretreatment metallized food plastic packaging waste through microwave pyrolysis coupled with ex-situ catalytic reforming[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **484**: 149777.
- [54] Duan J D, Chen W, Wang C T, et al. Coking-resistant polyethylene upcycling modulated by zeolite micropore diffusion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, **144**(31): 14269–14277.
- [55] Lee Y J, Kim J H, Kim S H, et al. Nanocrystalline beta zeolite: an efficient solid acid catalyst for the liquid-phase degradation of high-density polyethylene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **83**(1/2): 160–167.
- [56] Coelho A, Costa L, Marques M M, et al. The effect of ZSM-5 zeolite acidity on the catalytic degradation of high-density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, **413**: 183–191.
- [57] Zhang H B, Ma Y C, Song K S, et al. Nano-crystallite oriented self-assembled ZSM-5 zeolite and its LDPE cracking properties: Effects of accessibility and strength of acid sites[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, **302**: 115–125.
- [58] Zhou X R, Han X L, Qu Z Y, et al. Hierarchical FAU zeolites boosting the hydrocracking of polyolefin waste into liquid fuels[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, **12**(15): 6013–6022.
- [59] Tan J Z, Ortega M, Miller S A, et al. Catalytic consequences of hierarchical pore architectures within MFI and FAU zeolites for polyethylene conversion[J]. *ACS Catalysis*, 2024, **14**(10): 7536–7552.

- [60] Silva A O S, Souza M J B, Pedrosa A M G, et al. Development of HZSM-12 zeolite for catalytic degradation of high-density polyethylene[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, **244**: 1–6.
- [61] Agullo J, Kumar N, Berenguer D, et al. Catalytic pyrolysis of low density polyethylene over H- β , H-Y, H-Mordenite, and H-Ferrierite zeolite catalysts: Influence of acidity and structures[J]. Kinetics and Catalysis, 2007, **48**(4): 535–540.
- [62] 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.
- [63] Serrano D P, Aguado J, Escola J M, et al. Effect of the organic moiety nature on the synthesis of hierarchical ZSM-5 from silanized protozeolitic units[J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, **18**(35): 4210.
- [64] Aguado J, Sotelo J L, Serrano D P, et al. Catalytic conversion of polyolefins into liquid fuels over MCM-41: comparison with ZSM-5 and amorphous $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. Energy & Fuels, 1997, **11** (6): 1225–1231.
- [65] Socci J, Osatiashtiani A, Kyriakou G, et al. The catalytic cracking of sterically challenging plastic feedstocks over high acid density Al-SBA-15 catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2019, **570**: 218–227.
- [66] Ratnasari D K, Nahil M A, Williams P T. Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017, **124**: 631–637.
- [67] Miskolczi N, Juzsakova T, Sőja J. Preparation and application of metal loaded ZSM-5 and γ -zeolite catalysts for thermo-catalytic pyrolysis of real end of life vehicle plastics waste[J]. Journal of the Energy Institute, 2019, **92**(1): 118–127.
- [68] Kokuryo S, Miyake K, Uchida Y, et al. Design of zr- and Al-doped *BEA-type zeolite to boost LDPE cracking[J]. ACS Omega, 2022, **7**(15): 12971–12977.
- [69] Al-asadi M, Miskolczi N, Eller Z. Pyrolysis-gasification of wastes plastics for syngas production using metal modified zeolite catalysts under different ratio of nitrogen/oxygen[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, **271**: 122186.
- [70] Pyo S, Kim Y M, Park Y, et al. Catalytic pyrolysis of polypropylene over Ga loaded HZSM-5[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021, **103**: 136–141.
- [71] Argyle M, Bartholomew C. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review[J]. Catalysts, 2015, **5**(1): 145–269.
- [72] Satyanarayana C V, Srikanth D, Gurav H R. Catalyst deactivation and regeneration[M]//Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals. Amsterdam: Elsevier, 2016: 187–219.
- [73] Rekhate C V, Srivastava J K. Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review[J]. Chemical Engineering Journal Advances, 2020, **3**: 100031.
- [74] Hunt J, Ferrari A, Lita A, et al. Microwave-specific enhancement of the carbon - carbon dioxide (Boudouard) reaction[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, **117**(51): 26871–26880.
- [75] Bauer F, Ernst H, Geidel E, et al. Reactivation of coked H-ZSM-5 by treatment with hydrogen and alkanes[J]. Journal of Catalysis, 1996, **164**(1): 146–151.
- [76] Vollmer I, Jenks M J F, Mayorga González R, et al. Plastic waste conversion over a refinery waste catalyst[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, **60**(29): 16101–16108.
- [77] Wang P C, Qiao L, Wang W, et al. Catalytic pyrolysis of waste composite plastics with waste FCC catalyst[J]. Journal of the Energy Institute, 2023, **110**: 101338.
- [78] de la Puente G, Klocker C, Sedran U. Conversion of waste plastics into fuels Recycling polyethylene in FCC[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, **36**(4): 279–285.
- [79] 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.
- [80] Chen S J, Tennakoon A, You K E, et al. Ultrasmall amorphous zirconia nanoparticles catalyze polyolefin hydrogenolysis[J]. Nature Catalysis, 2023, **6**(2): 161–173.
- [81] Wang J, Jiang J C, Meng X Z, et al. Promoting aromatic hydrocarbon formation *via* catalytic pyrolysis of polycarbonate wastes over fe- and Ce-loaded aluminum oxide catalysts[J]. Environmental Science & Technology, 2020, **54**(13): 8390–8400.
- [82] Zhang F, Zeng M H, Yappert R D, et al. Polyethylene upcycling to long-chain alkylaromatics by tandem hydrogenolysis/aromatization [J]. Science, 2020, **370**(6515): 437–441.
- [83] Mortland M M, Raman K V. Surface acidity of smectites in relation to hydration, exchangeable cation, and structure[J]. Clays and Clay Minerals, 1968, **16**(5): 393–398.
- [84] 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.
- [85] Budsareechai S, Hunt A J, Ngernyen Y. Catalytic pyrolysis of plastic waste for the production of liquid fuels for engines[J]. RSC Advances, 2019, **9**(10): 5844–5857.
- [86] Rahman M, Roy S C, Hassan M M, et al. Catalytic pyrolysis of waste plastics into liquid hydrocarbon using mesoporous Kaolin clay[J]. Journal of Bangladesh Academy of Sciences, 2020, **44**(1): 1–12.
- [87] Miandad R, Barakat M A, Rehan M, et al. Plastic waste to liquid oil through catalytic pyrolysis using natural and synthetic zeolite catalysts[J]. Waste Management, 2017, **69**: 66–78.
- [88] Caldeira V P S, Peral A, Linares M, et al. Properties of hierarchical Beta zeolites prepared from protozeolitic nanounits for the catalytic cracking of high density polyethylene[J]. Applied Catalysis A: General, 2017, **531**: 187–196.
- [89] Kassargy C, Awad S, Burnens G, et al. Experimental study of catalytic pyrolysis of polyethylene and polypropylene over USY zeolite and separation to gasoline and diesel-like fuels[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017, **127**: 31–37.
- [90] Adnan, Shah J, Jan M R. Effect of polyethylene terephthalate on the catalytic pyrolysis of polystyrene: Investigation of the liquid products[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, **51**: 96–102.
- [91] Borsella E, Aguado R, De Stefanis A, et al. Comparison of catalytic performance of an iron-alumina pillared montmorillonite and HZSM-5 zeolite on a spouted bed reactor[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, **130**: 320–331.
- [92] Li K X, Lee S W, Yuan G A, et al. Investigation into the catalytic

- activity of microporous and mesoporous catalysts in the pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene mixture[J]. *Energies*, 2016, **9**(6): 431.
- [93] Jan M R, Shah J, Gulab H. Catalytic degradation of waste high-density polyethylene into fuel products using BaCO_3 as a catalyst[J]. *Fuel Processing Technology*, 2010, **91**(11): 1428–1437.
- [94] Han X L, Zhou Y C, Chen S M, et al. Hydrogen spillover-induced Brønsted acidity enables controllable hydrocracking of polyolefin waste to liquid fuels[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64**(27): e202505518.
- [95] Pan Z Y, Xue X F, Zhang C S, et al. Evaluation of process parameters on high-density polyethylene hydro-liquefaction products[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, **136**: 146–152.
- [96] Miskolczi N, Bartha L, Deák G, et al. Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, **72**(2): 235–242.
- [97] Rorrer J E, Ebrahim A M, Questell-Santiago Y, et al. Role of bifunctional Ru/acid catalysts in the selective hydrocracking of polyethylene and polypropylene waste to liquid hydrocarbons[J]. *ACS Catalysis*, 2022, **12**(22): 13969–13979.
- [98] Fekhar B, Gombor L, Miskolczi N. Pyrolysis of chlorine contaminated municipal plastic waste: *in-situ* upgrading of pyrolysis oils by Ni/ZSM-5, Ni/SAPO-11, red mud and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ containing catalysts[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2019, **92** (5): 1270–1283.
- [99] Zhang W, Yao H, Khare R, et al. Chloride and hydride transfer as keys to catalytic upcycling of polyethylene into liquid alkanes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **63**(17): e202319580.
- [100] Ukarde T M, Pawar H S. A Cu doped TiO_2 catalyst mediated Catalytic Thermo Liquefaction (CTL) of polyolefinic plastic waste into hydrocarbon oil[J]. *Fuel*, 2021, **285**: 119155.
- [101] Mastral J F, Berrueto C, Gea M, et al. Catalytic degradation of high density polyethylene over nanocrystalline HZSM-5 zeolite[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**(12): 3330–3338.
- [102] van Grieken R, Serrano D P, Aguado J, et al. Thermal and catalytic cracking of polyethylene under mild conditions[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, **58**: 127–142.
- [103] Achilias D S, Roupakias C, Megalokonomos P, et al. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **149**(3): 536–542.
- [104] Vasile C, Pakdel H, Mihai B, et al. Thermal and catalytic decomposition of mixed plastics[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, **57**(2): 287–303.
- [105] Cardona S C, Corma A. Tertiary recycling of polypropylene by catalytic cracking in a semibatch stirred reactor Use of spent equilibrium FCC commercial catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, **25**(2/3): 151–162.
- [106] Yan J C, Li G N, Lei Z W, et al. Upcycling polyolefins to methane-free liquid fuel by a Ru1-ZrO_2 catalyst[J]. *Nature Communications*, 2025, **16**: 2800.
- [107] Liu S B, Kots P A, Vance B C, et al. Plastic waste to fuels by hydrocracking at mild conditions[J]. *Science Advances*, 2021, **7** (17): eabf8283.
- [108] Cen Z Y, Han X, Lin L F, et al. Upcycling of polyethylene to gasoline through a self-supplied hydrogen strategy in a layered self-pillared zeolite[J]. *Nature Chemistry*, 2024, **16**(6): 871–880.
- [109] Sun J, Wu C D, Zhou Y C, et al. Noble metal-free tandem catalysis enables efficient upcycling plastic waste into liquid fuel components[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **500**: 156988.
- [110] Gupta S, Patel P, Mondal P. Biofuels production from pine needles *via* pyrolysis: Process parameters modeling and optimization through combined RSM and ANN based approach[J]. *Fuel*, 2022, **310**: 122230.
- [111] Bhushan D, Hooda S, Mondal P. Co-pyrolysis of biomass and plastic wastes and application of machine learning for modelling of the process: a comprehensive review[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2025, **119**: 101973.
- [112] Ryu H W, Kim D H, Jae J, et al. Recent advances in catalytic co-pyrolysis of biomass and plastic waste for the production of petroleum-like hydrocarbons[J]. *Bioresource Technology*, 2020, **310**: 123473.
- [113] Ansari K B, Kamal B, Beg S, et al. Recent developments in investigating reaction chemistry and transport effects in biomass fast pyrolysis: a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, **150**: 111454.
- [114] Deng J Q, Yi B J, Mašek O, et al. Co-pyrolysis of biomass and plastic waste into carbon materials with environmental applications: a critical review[J]. *Green Chemistry*, 2025, **27**(22): 6320–6341.
- [115] Singh M, Salaudeen S A, Gilroyed B H, et al. A review on co-pyrolysis of biomass with plastics and tires: recent progress, catalyst development, and scaling up potential[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023, **13**(10): 8747–8771.
- [116] 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.
- [117] Jaafar Y, Abdelouahed L, El Samrani A, et al. Co-pyrolysis of plastic polymers and biomass: Effect of beech wood/plastic ratio and temperature on enhanced oil production in a tubular pyrolyzer[J]. *Renewable Energy*, 2023, **218**: 119252.
- [118] Praveen Kumar K, Srinivas S. Catalytic co-pyrolysis of biomass and plastics (polypropylene and polystyrene) using spent FCC catalyst[J]. *Energy & Fuels*, 2020, **34**(1): 460–473.
- [119] Jeon M J, Choi S J, Yoo K S, et al. Copyrolysis of block polypropylene with waste wood chip[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2011, **28**(2): 497–501.
- [120] Brebu M, Ucar S, Vasile C, et al. Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers[J]. *Fuel*, 2010, **89**(8): 1911–1918.
- [121] Paradela F, Pinto F, Gulyurtlu I, et al. Study of the co-pyrolysis of biomass and plastic wastes[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2009, **11**(1): 115–122.
- [122] Ebadi S, Lee J, Nam H, et al. Recent advances in copyrolysis of algal biomass with waste plastics for the production of upgraded oil[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2026, **194**: 107538.
- [123] Kasar P, Songachan L S, Ahmaruzzaman M. Liquid products from ternary, quaternary, and quinary co-pyrolysis of waste plastics and residual fuel oil: characterization and potential applications[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and*

- Materials, 2025, **35**(3): 1640–1661.
- [124] Zhang X K, Yu Z S, Lu X L, et al. Catalytic co-pyrolysis of microwave pretreated chili straw and polypropylene to produce hydrocarbons-rich bio-oil[J]. Bioresource Technology, 2021, **319**: 124191.
- [125] Uzoejinwa B B, He X H, Wang S, et al. Co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermochemical conversion technology for high-grade biofuel production: Recent progress and future directions elsewhere worldwide[J]. Energy Conversion and Management, 2018, **163**: 468–492.
- [126] Ormanci E G, Ozcakil G, Karaduman A. Co-pyrolysis of waste polystyrene foam and microalgae at low temperatures[J]. Engineering Proceedings, 2023, **37**(1): 1.
- [127] Farobie O, Amrullah A, Fatriasari W, et al. Co-pyrolysis of plastic waste and macroalgae *Ulva lactuca*, a sustainable valorization approach towards the production of bio-oil and biochar[J]. Results in Engineering, 2024, **24**: 103098.
- [128] Rasam S, Azizi K, Moraveji M K, et al. Insights into the co-pyrolysis of olive stone, waste polyvinyl chloride and *Spirulina* microalgae blends through thermogravimetric analysis[J]. Algal Research, 2022, **62**: 102635.
- [129] Al-Maari M A, Ahmad M A, Din A T M, et al. Co-pyrolysis of oil palm empty fruit bunch and oil palm frond with low-density polyethylene and polypropylene for bio-oil production[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2021, **14**(8): 103282.
- [130] Hassan H, Lim J K, Hameed B H. Catalytic co-pyrolysis of sugarcane bagasse and waste high-density polyethylene over faujasite-type zeolite[J]. Bioresource Technology, 2019, **284**: 406–414.
- [131] Inayat A, Rocha-Meneses L, Ghenai C, et al. Co-pyrolysis for bio-oil production *via* fixed bed reactor using date seeds and plastic waste as biomass[J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2022, **31**: 101841.
- [132] Kumar Mishra R, Mohanty K. Co-pyrolysis of waste biomass and waste plastics (polystyrene and waste nitrile gloves) into renewable fuel and value-added chemicals[J]. Carbon Resources Conversion, 2020, **3**: 145–155.
- [133] Önal E, Uzun B B, Püttün A E. An experimental study on bio-oil production from co-pyrolysis with potato skin and high-density polyethylene (HDPE)[J]. Fuel Processing Technology, 2012, **104**: 365–370.
- [134] Adeboye B S, Adewole B Z, Adedjoja A M, et al. Optimization and modeling of process parameters on the yield of enhanced pyrolysis oil during co-pyrolysis of cassava peel with polystyrene[J]. Environmental Challenges, 2021, **5**: 100347.
- [135] Miura K. Mild conversion of coal for producing valuable chemicals [J]. Fuel Processing Technology, 2000, **62**(2/3): 119–135.
- [136] Salvilla J N V, Ofrasio B I G, Rollon A P, et al. Synergistic co-pyrolysis of polyolefin plastics with wood and agricultural wastes for biofuel production[J]. Applied Energy, 2020, **279**: 115668.
- [137] Duan J L, Wang K C, Wen Y X, et al. Synergistic effect of co-pyrolysis between Naomahu coal and waste plastics[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2024, **183**: 106762.
- [138] Vivero L, Barriocanal C, Álvarez R, et al. Effects of plastic wastes on coal pyrolysis behaviour and the structure of semicokes[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2005, **74**(1/2): 327–336.
- [139] Melendi-Espina S, Alvarez R, Diez M A, et al. Coal and plastic waste co-pyrolysis by thermal analysis – mass spectrometry[J]. Fuel Processing Technology, 2015, **137**: 351–358.
- [140] Wu Y F, Zhu J L, Zhao S, et al. Co-pyrolysis behaviors of low-rank coal and polystyrene with *in-situ* pyrolysis time-of-flight mass spectrometry[J]. Fuel, 2021, **286**: 119461.
- [141] Wu Y F, Zhu J L, Wang Y M, et al. Insight into co-pyrolysis interactions of Pingshuo coal and high-density polyethylene *via in-situ* Py-TOF-MS and EPR[J]. Fuel, 2021, **303**: 121199.
- [142] Chenoweth K, van Duin A C, Goddard W A. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation[J]. The Journal of Physical Chemistry. A, 2008, **112**(5): 1040–1053.
- [143] van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, **105**(41): 9396–9409.
- [144] Hong D K, Li P, Si T, et al. ReaxFF simulations of the synergistic effect mechanisms during co-pyrolysis of coal and polyethylene/polystyrene[J]. Energy, 2021, **218**: 119553.
- [145] Feng W, Zheng M, Jin L J, et al. Co-pyrolysis behaviors of coal and polyethylene by combining *in-situ* Py-TOF-MS and reactive molecular dynamics[J]. Fuel, 2023, **331**: 125802.
- [146] Alzahrani N, Nahil M A, Williams P T. Co-pyrolysis of waste plastics and tires: Influence of interaction on product oil and gas composition[J]. Journal of the Energy Institute, 2025, **118**: 101908.
- [147] Han W W, Han D S, Chen H B. Pyrolysis of waste tires: a review [J]. Polymers, 2023, **15**(7): 1604.
- [148] Yaqoob H, Ali H M, Abbas H, et al. Performance and emissions characteristics of tire pyrolysis oil in diesel engine: an experimental investigation[J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2023, **25**(10): 3177–3187.
- [149] Li D, Lei S J, Rajput G, et al. Study on the co-pyrolysis of waste tires and plastics[J]. Energy, 2021, **226**: 120381.
- [150] Hu Q, Tang Z Y, Yao D D, et al. Thermal behavior, kinetics and gas evolution characteristics for the co-pyrolysis of real-world plastic and tyre wastes[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, **260**: 121102.
- [151] Hussain Z, Khan A, Naz M Y, et al. Borax-catalyzed valorization of waste rubber and polyethylene using pyrolysis and copyrolysis reactions[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2021, **16**(5): e2696.