研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.

废塑料热解油悬浮床加氢净化耦合固定床处理生产航空燃料组分

孙光政，田丰宇*，韩兆皓，刘宾*，柴永明*

（中国石油大学（华东）化学化工学院，重质油全国重点实验室，山东 青岛 266580）

摘要： 将废塑料热解油转化为航空燃料前驱体，为废塑料资源化利用和航空燃料减碳提供了潜在途径。然而，混合废塑料热解油通常含氯、硅等杂质及热敏性不饱和组分，需要首先脱除以满足可持续航空燃料要求。本研究构筑了Ni-Mo结构单元，并通过与有机配体络合制备的油溶性NiMo双金属催化剂。通过XRD、XPS和TEM等手段对催化剂的结构进行表征。考察了该催化剂对废塑料热解油中含氯、硅杂质脱除及不饱和组分加氢的催化性能。结果表明，Ni与Mo之间存在明显的相互作用，在催化剂前驱体转化为活性相过程中Ni、Mo物种会相互抑制其晶粒生长，有效减小晶粒尺寸并提高分散性与活性位点数量，从而提高催化剂的加氢性能。在380 ℃、8 MPa H_2、8 h的条件下，产品中氯含量 < 2 μg·g^{-1}，二烯值 < 2 g I·100 g^{-1}，同时硫、氮、硅以及金属杂质得到有效脱除。循环实验表明，该催化剂经四次重复使用后仍保持较高的脱氯活性。悬浮床耦合固定床加氢处理中试评价表明，该催化体系可实现废塑料热解油中杂质的有效脱除以及不饱和组分的稳定化，航空燃料馏分收率达到34.4 %，其中芳烃组分占72.14 %。

关键词： 油溶性NiMo双金属催化剂；废塑料热解油；悬浮床；加氢净化

中图分类号： TQ 517.4　　**文献标志码：** AA

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-17

Production of sustainable aviation fuel components from waste plastic pyrolysis oil via slurry-bed hydro-upgrading coupled with fixed-bed hydrotreating

SUN Guangzheng, TIAN Fengyu*, HAN Zhaohao, LIU Bin*, CHAI Yongming*

(*State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao* 266580, *China*)

Abstract: Converting waste plastics pyrolysis oil into a precursor for aviation fuel offers a potential avenue for the resource recovery of waste plastics and for reducing carbon emissions from aviation fuel. However, pyrolysis oils derived from mixed waste plastics generally contain impurities such as Cl and Si, together with thermally sensitive unsaturated components, which must be removed or stabilized before subsequent upgrading toward sustainable aviation fuel production. In this study, Ni - Mo structural units were constructed and coordinated with organic ligands to prepare an oil-soluble Ni - Mo bimetallic catalyst. The structural characteristics of the catalyst were investigated by XRD, XPS, and TEM. Its catalytic performance was evaluated for the removal of Cl- and Si-

收稿日期： 2026-08-07　　**修回日期：** 2026-09-23

通信作者： 田丰宇(1996—)，男，博士，助理研究员，fengyutian@upc.edu.cn；刘宾(1985—)，男，博士，教授，liubin@upc.edu.cn；柴永明(1980—)，博士，教授，ymchai@upc.edu.cn

第一作者： 孙光政(1998—)，男，博士研究生，sunguangzheng01@163.com

基金项目： 山东省重大科技创新工程项目(2025ZLGX08，2024CXGC010408)；国家自然科学基金(22278440)；山东省博士后创新项目资助(SDCX-ZG-202603046)

引用本文： 孙光政, 田丰宇, 韩兆皓, 刘宾, 柴永明. 废塑料热解油悬浮床加氢净化耦合固定床处理生产航空燃料组分[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-17

Citation: SUN Guangzheng, TIAN Fengyu, HAN Zhaohao, LIU Bin, CHAI Yongming. Production of sustainable aviation fuel components from waste plastic pyrolysis oil via slurry-bed hydro-upgrading coupled with fixed-bed hydrotreating[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-17

containing impurities and the hydrogenation of unsaturated components in waste plastic pyrolysis oil. The results demonstrated an interaction between Ni and Mo. During the in-situ conversion of the catalyst precursor into the active phase, the Ni and Mo species mutually inhibited crystallite growth, thereby reducing crystallite size, enhancing active-phase dispersion, and increasing the number of accessible active sites, which collectively improved the hydrogenation performance of the catalyst. Under reaction conditions of 380 °C, 8 MPa H_2 and 8 h, the Cl content of the product was reduced to below 2 $\mu g\ g^{-1}$, while the diene value decreased to below 2 $gI\cdot 100g^{-1}$. S, N, Si and metallic impurities were also effectively removed. Recycling experiments showed that the catalyst retained high hydrodechlorination activity after four reuse cycles. Pilot-scale evaluation of the coupled slurry-bed and fixed-bed hydrotreating process further confirmed that the catalytic system could effectively remove impurities and stabilize unsaturated components in waste plastic pyrolysis oil. The yield of aviation fuel fraction-range accounted for 34.4 % of the upgraded product, while aromatic hydrocarbons fraction represented 72.14 %. These results demonstrate the potential of the proposed catalytic process for the production of sustainable aviation fuel precursors from waste plastic pyrolysis oil.

Keywords: oil-soluble NiMo bimetallic catalyst; waste plastics pyrolysis oil; slurry-bed; hydro-upgrading

引 言

全球航空业正面临日益增大的减碳压力，而塑料垃圾在全球范围内持续累积。通过热解和催化升级将废塑料转化为可持续航空燃料前体，即废塑料制航空燃料路线，为将塑料-废弃物价值与航空燃料脱碳相结合提供了潜在途径。当前，全球废弃塑料年产量超4.5亿吨[1]，绝大部分塑料制品具有较强的一次性消费属性，大量的塑料在使用后被直接丢弃，而其回收利用水平仍然较低。现有统计表明，仅有9 %的塑料得到有效回收，19 %被焚烧处理，50 %被填埋处理，剩余22 %则被直接排放至自然环境中[2, 3]。废塑料经热裂解后得到的热解油在组成和性质上与传统化石衍生油具有一定的相似性[4]，其中含有20-50 %的航空燃料油组分[5]，这证实了废塑料热解在替代燃料领域的作用，而可持续航空燃料被广泛认为是航空减碳最实用的中期杠杆。

然而，受混合废弃塑料来源广泛、种类多样以及添加剂种类繁多等因素影响，废塑料热解油通常具有馏程范围宽、组成复杂和杂质含量高等特点。主要由C(83.7-91.6 wt.%)和H(7.8-15.3 wt.%)组成，同时含有O(0-0.45 wt.%)、N(0-0.67 wt.%)、S(0-2.1 wt.%)和Cl(0-1.16 wt.%)等杂原子[6]，同时含有数千$\mu g\cdot g^{-1}$的重金属离子[7]；此外，废塑料热解油中烯烃、共轭二烯烃等热敏性组分含量较高，未处理的热解油中烯烃含量可达50 wt.%以上[8]。这导致了塑料热解油的碳数分布与航空燃料范围不符[9]，需要结合蒸馏得到适合的组分。此外热解油也显示出显著的成分问题。它们通常含有过量的烯烃，氯，硅，硫，等非理想组分，其浓度仍高于规格范围[10]。这进一步扩大了原料异质性，需进一步通过加氢处理进行脱除。

目前，油品加氢工艺普遍采用固定床反应器[11, 12]，但废塑料热解油中的非理想组分在进行炼制的过程中极易发生催化剂活性金属流失[13-15]、孔道堵塞，以及聚合生焦[16-18]，导致床层压降升高[19-21]，直接进入固定床将严重缩短装置运行周期[22, 23]。因此当废塑料热解油代替传统的化石基原料进入炼厂时，通常难以直接满足装置进料要求，需通过改质预处理去除其中的杂质和高反应活性热敏组分后，方可实现稳定加工。针对传统负载型催化剂及固定床体系在废塑料热解油加氢处理中存在的催化剂易失活、结焦等问题，油溶性催化剂与悬浮床体系为解决上述问题提供了思路，油溶性催化剂能够随原料连续进入反应器，在反应过程中原位分解形成纳米级活性相[24, 25]，金属盐、硫化铵、氯化铵、焦炭以及失活催化剂随产物连续排出，持续补充新鲜催化剂维持体系的加氢活性，从而在一定程度上降低杂质沉积和床层压降升高的风险。

本研究提出采用油溶性双金属催化剂结合悬浮床加氢净化反应体系耦合固定床加氢处理的技术路线。通过四硫代钼酸铵与Ni预先络合，构筑含有Ni-Mo前驱体结构单元，进一步引入有机配体赋予油溶性。所制备的油溶性NiMo双金属催化剂，系统考察其脱氯、脱硅及初步饱和加氢性能。结合结构表征和性能评价，探讨双金属共同硫化对结构与

性能的影响。在此基础上，进行悬浮床加氢净化耦合固定床加氢处理中试评价，对产物进行145-275 ℃馏分蒸馏，得到航空燃料馏程组分。

1 实验材料和方法

1.1 材料

$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$（≥99 %）、$Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$（≥98 %）、$NH_3\cdot H_2O$（25-28 %）、$(NH_4)_2S$溶液（14 % in H_2O）、十六烷基三甲基溴化铵（≥99 %）购自国药集团化学试剂有限公司。

反应釜评价所使用的混合废塑料热解油来收集日常生活混合废塑料，清洗后高温热解所制取。其性质如表2所示。悬浮床加氢净化中试评价所用的塑料热解油由山东滨化滨阳燃化有限公司提供，其性质如表5所示。两种原料在密度、杂原子含量及不饱和程度方面存在一定差异。该差异主要来源于废塑料组成、来源及热解过程条件不同。但二者均具有废塑料热解油的典型特征，均含有含氯、含硫、含氮、含硅杂质以及金属污染物，同时具有较高的不饱和烃含量和二烯结构。实验室实验通过控制变量考察催化剂对Cl、Si脱除及不饱和组分加氢性能的影响和揭示反应规律；中试实验则进一步验证所筛选催化体系在更复杂、更接近实际工业原料条件下的适用性。

1.2 催化剂的制备

油溶性NiMo双金属催化剂的制备：称取1 g四水合钼酸铵、2 g氨水与5 g硫化铵溶液，混合后于60 ℃反应3 h，得到四硫代钼酸铵溶液。称取1.6 g硝酸镍溶于20 mL水中，完全溶解后，缓慢加入上述四硫代钼酸铵溶液中，继续反应1 h，得到Ni-Mo-S前驱体。再称取20 g十六烷基三甲基溴化铵，溶于200 g水中，完全溶解后与Ni-Mo-S前驱体溶液混合。继续反应30min后，过滤得到滤饼，并进行真空干燥除去水分，得到油溶性NiMo双金属催化剂（Ni 4.8 wt%; Mo 5.1wt.%, Ni:Mo_{mass}=1: 1.06, ICP-OES）。

油溶性Ni基催化剂的制备：称取1.6 g硝酸镍溶于20 mL水中，加入2 g氨水与5 g硫化铵溶液，混合后于60 ℃反应3 h。再称取20 g十六烷基三甲基溴化铵，溶于200 g水中，完全溶解后加入上述溶液中，继续反应30 min后，过滤得到滤饼，并进行真空干燥除去水分，得到油溶性Ni基催化剂前驱体（Ni 11.6 wt%）。

油溶性Mo基催化剂的制备：称取1 g四水合钼酸铵、2 g氨水与5 g硫化铵溶液，混合后于60 ℃反应3 h，得到四硫代钼酸铵溶液。称取20 g十六烷基三甲基溴化铵，溶于200 g水中，完全溶解后加入上述溶液中。继续反应30min后，过滤得到滤饼，并进行真空干燥除去水分，得到油溶性Mo基催化剂前驱体（Mo 10.6 wt.%）。将上述催化剂前驱体按照活性金属量为1000 $\mu g\cdot g^{-1}$（以Ni和Mo活性金属总含量计）加入废塑料热解油中，静置12 h未观察到明显分层或固体沉淀析出，说明该催化剂前驱体在热解油中具有良好的分散稳定性，之后进行评价反应。

1.3 催化剂表征

油溶性催化剂在360 ℃，2 h，8 MPa H_2条件下进行原位活化，活化后进行表征。采用JEOL JEM-F200透射电子显微镜（TEM）对催化剂的微观形貌进行观察。采用Thermo ESCALAB 250XI光电子能谱仪测试催化剂的X射线光电子能谱（XPS），激发光源 Al Kα 射线，并以C 1s峰的结合能为284.8 eV作为能量标准进行校正。采用荷兰Panacor公司的Sharp Shadow型X射线粉末衍射仪（XRD）测定催化剂的晶相结构，该仪器基于Cu-Kα（λ=1.5406 Å）衍射源，扫描速度为8 °/min，扫描角度范围为2θ: 5-75°。

1.4 评价实验

采用500 mL间歇式高压釜（型号为AC500，世纪森朗实验仪器有限公司）对废塑料热解油进行加氢净化评价，釜体材质为哈氏合金，具有耐氯腐蚀的特性，适用于含氯物料的评价反应。

将100 g废塑料热解油与催化剂（活性金属含量为1000 $\mu g\cdot g^{-1}$）加入反应釜中，油溶性Ni基催化剂加入量为0.86 g；Mo基催化剂为0.94 g；NiMo双金属催化剂为 1.01 g；物理混合催化剂分别为0.43 g和0.47 g。高压釜密封后，用氮气吹扫三次以置换出釜内空气，然后用氢气加压至3 MPa。在300 rpm机械搅拌下，反应釜快速升温至反应温度，继续补充氢气至反应压力，开始反应。反应结束后，冷却至室温，从釜中取出混合物，然后过滤得到液体产物，用去离子水洗涤后进行分析，以分离残余其中的HCl、H_2S、NH_3以及等水溶性无机盐组分。反应结束后催化剂经离心分离，使用乙醇进行洗涤，60 ℃下干燥3 h，进行催化剂循环评价。对最优反应条件以及循环评价的实验进行三次独立重复实验，并添加误

差棒。

采用悬浮床中试评价装置，对废塑料热解油进行中试评价。进料通过一台柱塞泵向反应器进料，氢气通过质量流量计以恒定流量进入反应器。反应器长度为1.670 m，内径5 cm，有效反应体积为2 L，材质为哈氏合金。加热采用电加热方式，设有7个独立电加热炉以维持温度稳定。

首先向装置中通入氮气进行吹扫，吹扫流量为2 L/h，吹扫时间为3 h，将空气完全置换。置换完毕后关闭排气尾阀，逐步升高反应器压力，当反应器内部压力达到10 MPa后关闭进气阀门，进行气密性测试。首先采用直馏柴油为原料建立反应体系，充分搅拌均匀后开始进料。同时，切换进气为氢气。分别调节气相预热器300 ℃、液相预热器180 ℃，升温速率为40 ℃/h，将反应器温度升至360 ℃。待进料量、压力、温度等条件达到预设值并稳定后切换进料为废塑料热解油，逐步调整进料量、反应压力与温度至反应条件。反应温度380 ℃，氢气预热器温度300 ℃，液体物料预热器温度180 ℃，反应压力8 MPa，液时空速0.125 h^{-1}，氢油体积比500:1，催化剂加入量为200 μg·g^{-1}（以总活性金属含量计算）。连续稳定运行（温度±3 ℃；压力±0.1 MPa；物料流量±5 g/h）24 h后进行取样，连续取样2 h（反应产物由应器出口进入两级分离系统，取样操作在产品收集端进行，不干扰反应器内部反应与运行条件）。

对悬浮床加氢净化后的油品进行固定床加氢处理，催化剂为NiMo-γAl_2O_3，金属负载量为28 %（$Ni:Mo_{mass}$=3:7），装填量为100 mL，反应温度360 ℃，反应压力6 MPa，空速1 h^{-1}，氢油体积比500:1。

1.5 产物分析

使用北京安科慧生有限公司生产的单波长色散X射线荧光光谱仪（DUBHE-1710）对油品的氯含量进行分析，采用的标准为NB/SH/T 0977。最低检出限：0.1 μg/g；测量范围：0.1 μg/g -5%；定量限（LOQ）：0.1 μg/g；相对标准偏差（RSD）=3.89%（5 μg/g，n=20，SD = 0.20 μg/g）；校准曲线：0-500 μg/g（R^2= 0.9995）；加标回收率：92.3%（0.1 μg/g）、94.6%（0.5 μg/g）、96.3%（1 μg/g）。为保证数据严谨，样品测定出氯含量为0时，记为“Cl＜0.1 μg/g”。采用德国Elementar公司生产的微量元素分析仪，对油品中的硫、氮元素含量进行分析。采用溴价仪对油品中的烯烃含量进行分析，样品中的不饱和烃类与溴化物发生加成反应，测量所消耗的电量，根据微库伦滴定原理，即可知样品的溴价。采用标准为SH/T0630。采用马来酸酐法对油品中的共轭二烯含量进行分析，二烯值定义为与100 g油品与马来酸酐反应后的消耗量等量为I_2的克数。采用的标准为UOP-326。采用Varian电感耦合等离子光谱仪（ICP-OES）对油品中的金属含量进行定性、定量分析。采用美国安捷伦公司生产的蒸馏仪对油品进行高温模拟蒸馏分析，采用标准为ASTM D7169。采用配有HP-5色谱柱的Agilent 8890-5975C型气相色谱/质谱仪（GC/MS）对液体产物进行分析。对于组成复杂的原料热解油，采用峰面积归一化方法进行烃类组成半定量分析；对于经加氢净化后的烃类产物，采用内标法（正二十烷作为内标物）进行定量分析。

各组分质量根据内标法计算：

$$m_i = \frac{A_i}{A_{n-C20}} \times \frac{m_{n-C20}}{RF_i} \tag{1}$$

其中：A_i第i个组分峰面积；A_{n-C20}正二十烷内标峰面积。m_i第i个组分质量；m_{n-C20}加入正二十烷质量；RF_i相对于正二十烷的响应因子。定量基准基于火焰离子化检测器（FID），其对对烃类化合物的响应主要与分子中有效碳数相关，不同烃类之间响应差异较小，并且样品为复杂烃类混合物，包含大量不同碳数异构体，无法针对每一个单一分子逐一获得响应因子。因此采用等碳响应因子近似方法。

$$RF_i \approx RF_{n-C20} \tag{2}$$

$$X_{Aromatic} = \frac{\sum m_{Aromatic}}{\sum m_{total}} \tag{3}$$

$X_{Aromatic}$为芳烃含量；$\Sigma m_{Aromatic}$为芳烃组分质量；Σm_{total}为总烃组分质量，对于未定性峰，由于缺少可靠结构信息，未将其归入芳烃。

对废塑料热解油悬浮床与固定床反应阶段进行物料衡算。气体、液体和固体产物的定量分析如下：使用质量流量控制器测量H_2进料流量，同时使用尾气流量计监测出口气体流量。出口气体中的H_2浓度通过气相色谱法测定。氢气消耗量是根据进气和出气氢气流量之差计算得出的。轻烃通过气相色谱进行分析。无机气体（HCl、H_2S和NH_3；CO_2和CO）：通过测定废气吸收烧瓶中Cl、S和N的浓度，确定HCl、H_2S和NH_3的浓度。CO_2和CO的含量则通过气相色谱法进行分析。无机液相：经相分离后，通过直接称量测定其质量。无机固体：无机固体沉积物的量是根据总体质量平衡以及测得的气相、液体和有机产物的量，采用差值法计算得出

的。Y表示相应产物收率，m为相应物质的质量。

$$Y_{气相}=\frac{m_{轻烃(悬+固)}+m_{无机气体(悬+固)}}{m_{轻烃(悬+固)}+m_{无机气体(悬+固)}+m_{水相(悬+固)}+m_{液相产物(悬+固)}+m_{固体(悬+固)}} \tag{4}$$

$$Y_{水相}=\frac{m_{水相(悬+固)}}{m_{轻烃(悬+固)}+m_{无机气体(悬+固)}+m_{水相(悬+固)}+m_{液相产物(悬+固)}+m_{固体(悬+固)}} \tag{5}$$

$$Y_{固体}=\frac{m_{固体(悬+固)}}{m_{轻烃(悬+固)}+m_{无机气体(悬+固)}+m_{水相(悬+固)}+m_{液相产物(悬+固)}+m_{固体(悬+固)}} \tag{6}$$

$$Y_{液相-悬浮床}=\frac{m_{液相产物(悬浮床)}}{m_{轻烃(悬浮床)}+m_{无机气体(悬浮床)}+m_{水相(悬浮床)}+m_{液相产物(悬浮床)}+m_{固体(悬浮床)}} \tag{7}$$

$$Y_{液相-固定床}=\frac{m_{液相产物(固定床)}}{m_{轻烃(固定床)}+m_{无机气体(固定床)}+m_{水相(固定床)}+m_{液相产物(固定床)}+m_{固体(固定床)}} \tag{8}$$

$$Y_{145-275℃}=\frac{m_{145-275℃}}{m_{IBP-145℃}+m_{145-275℃}+m_{275℃-FBP}} \tag{9}$$

最终产品经实沸点蒸馏切割获得145–275 ℃馏分。$Y_{145-275℃}$为实沸点蒸馏得到航空燃料馏分的收率，$m_{IBP-145℃}$，$m_{145-275℃}$和$m_{275℃-FBP}$分别为实沸点蒸馏得到对应馏分段的质量。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂表征

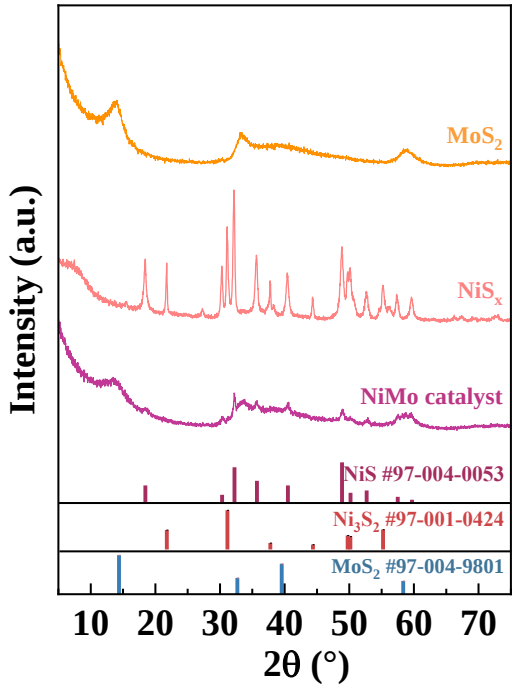


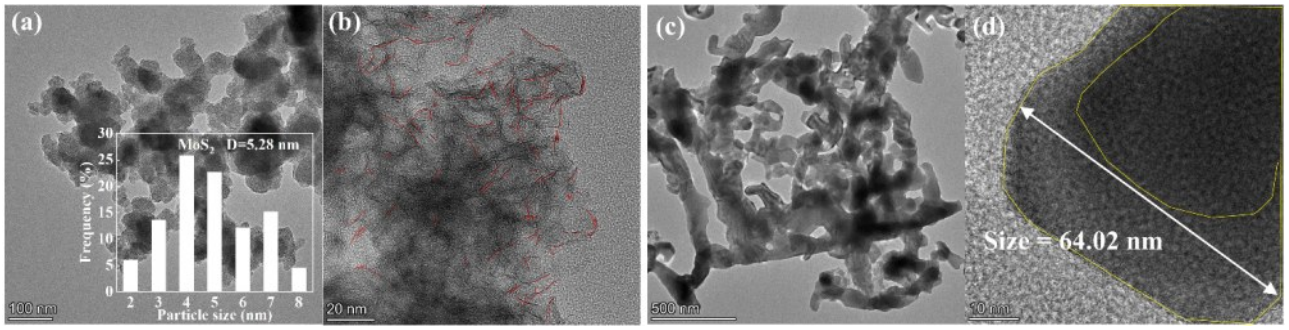
图1 催化剂的XRD谱图

Fig.1 XRD pattern of catalysts

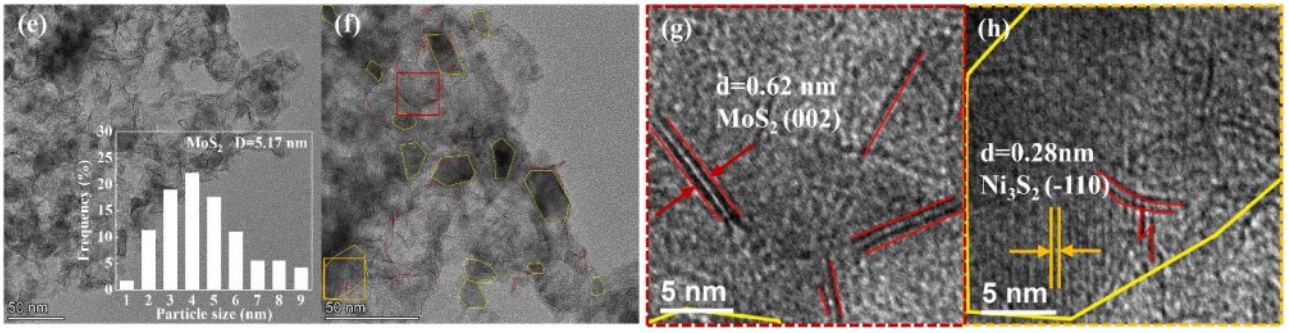
对制备的Ni基、Mo基、NiMo双金属催化剂进行了XRD表征，结果如图1所示。在2θ为14.1°、33.1°、39.5°和58.5°处显示出较弱的特征衍射峰，分别属于MoS_2(002)、(100)、(103)和(110)晶面(PDF#97–004–9801)。表明MoS_2是Mo基催化剂的主要活性相[26]。Ni基催化剂在2θ为21.76°、31.10°、38.80°、44.35°、49.73°和55.16°处检测到的特征衍射峰，归属于Ni_3S_2的(100)、(–110)、(111)、(200)、(210)和(21–1)晶面(PDF#97–001–0424)；2θ为18.45°、30.31°、35.71°和40.49°处的特征衍射峰，归属于NiS的(–110)、(100)、(–111)和(–210)晶面(PDF#97–004–2493)。这表明油溶性Ni基催化剂分解产物主要为Ni_3S_2和NiS两类硫化物种。与单金属催化剂相比，NiMo双金属催化剂中属于MoS_2与Ni_3S_2的特征衍射峰整体减弱并呈现宽化趋势。这表明，在反应过程中，Ni与Mo存在明显的相互作用，二者复配有助于抑制单一金属活性相的生长，有利于构建更加均匀分散的活性结构。

从TEM图可以看出，Mo基催化剂中可以观察到较为典型的线形晶格条纹结构(图2a–2b，标注为红色线条)，为MoS_2片层结构，其平均片层长度为5.28nm(图2a，统计片层数目为200)。而Ni基催化剂则表现出尺寸相对较大的Ni_3S_2颗粒(图2c–2d，标注为黄色线框)，说明单金属Ni催化剂原位分解后产生的NiS_x片层更大。相比之下，在NiMo双金属催化剂中，MoS_2平均片层长度略降低至5.17nm(图2e)，同时Ni_3S_2由较大颗粒转变为更小的团簇结构。HRTEM可同时辨认MoS_2(002)和Ni_3S_2(–110)相关晶格条纹(图2f–g)，EDS面分布显示Ni、Mo和S在观察区域内具有较好的空间共分布。综合XRD和TEM结果可知，Ni、Mo共存有利于抑制高结晶度硫化物颗粒的形成并改善活性相分散。

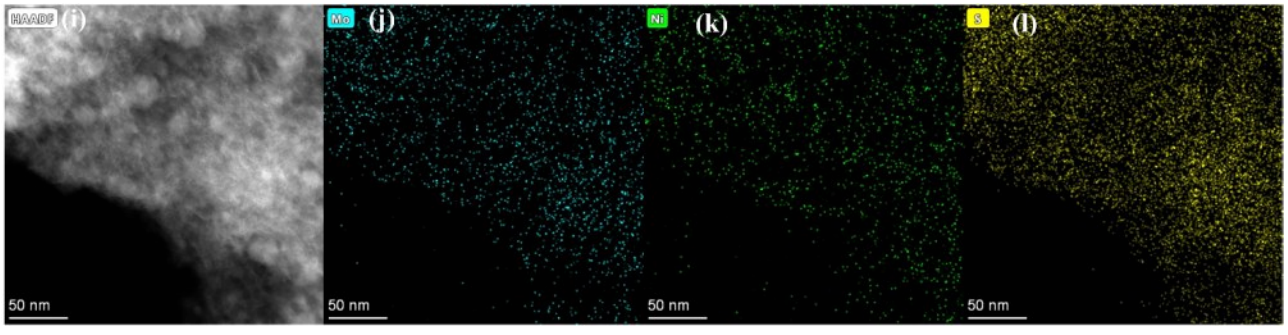
为分析Ni、Mo之间的相互作用，对催化剂进行XPS表征。通过XPS Peak软件对各催化剂表面测得的Mo 3d与Ni 2p结合能峰进行分峰拟合，得到的结果分别如图3a、3b和表1所示，在Mo基催化剂中，位于229.3/232.5 eV和233.0/235.9 eV处的拟合峰分别归属于Mo^{4+}和Mo^{6+}[27, 28]。此外，在225.4 eV处的拟



(a-b)MoS_2;(c-d)NiS_x



(e-h)NiMoS catalyst



(i-l)EDS Mapping of NiMoS catalyst

图2　催化剂的TEM图像(红色标线为MoS_2,黄色线框为NiS_x)

Fig. 2　TEM image of the catalyst (the red line indicates MoS_2, and the yellow box indicates NiS_x)

合峰为S 2s结合能峰,证实了催化剂表面Mo-S化合键的存在[29]。在NiMo双金属催化剂中,Mo^{4+}物种的拟合峰均向高结合能方向偏移,偏移量约0.3 eV,表明Ni的引入改变了Mo周围电子环境。结合相关文献所述,Mo^{4+}的存在可作为MoS_2活性相相形成的证据之一[30],其结合能变化表明Ni对Mo活性位点的电子结构进行了调控,从而可能进一步影响其对反应物分子的吸附与活化行为。在Ni基催化剂中,位于856.1/873.6 eV和857.7/875.3 eV的拟合峰分别归属于Ni_3S_2和NiS[31, 32]。位于862.0/880.4eV处的拟合峰为卫星峰[33]。在NiMo双金属催化剂的Ni 2p结合能峰中,Ni_3S_2处的拟合峰向低结合能方向移动约1.2 eV。进一步说明了Ni与Mo之间的电子环境改变,二者之间可能存在相互作用。

上述结构变化和电子效应可能共同促进活性位点的形成与暴露,为其在废塑料热解油悬浮床反应中实现加氢脱敏和杂质脱除提供了有力支撑。

2.2　废塑料热解油性质分析

与传统石油基油品相比,废塑料热解油因其原料来源复杂、组成波动大,及热解反应路径多样,表现出更为突出的杂质种类和烃类结构复杂等,其性质如表2所示。其杂原子富集特征显著[34],热解油中氯元素含量可达200 $\mu g \cdot g^{-1}$以上,主要来源于聚氯乙烯塑料(PVC)热解产生的有机含氯化合物。PVC中的氯含量超过50 %,热解后至少1 %的氯会以有机氯化物的形式残留在热解油中[35]。氯的存在

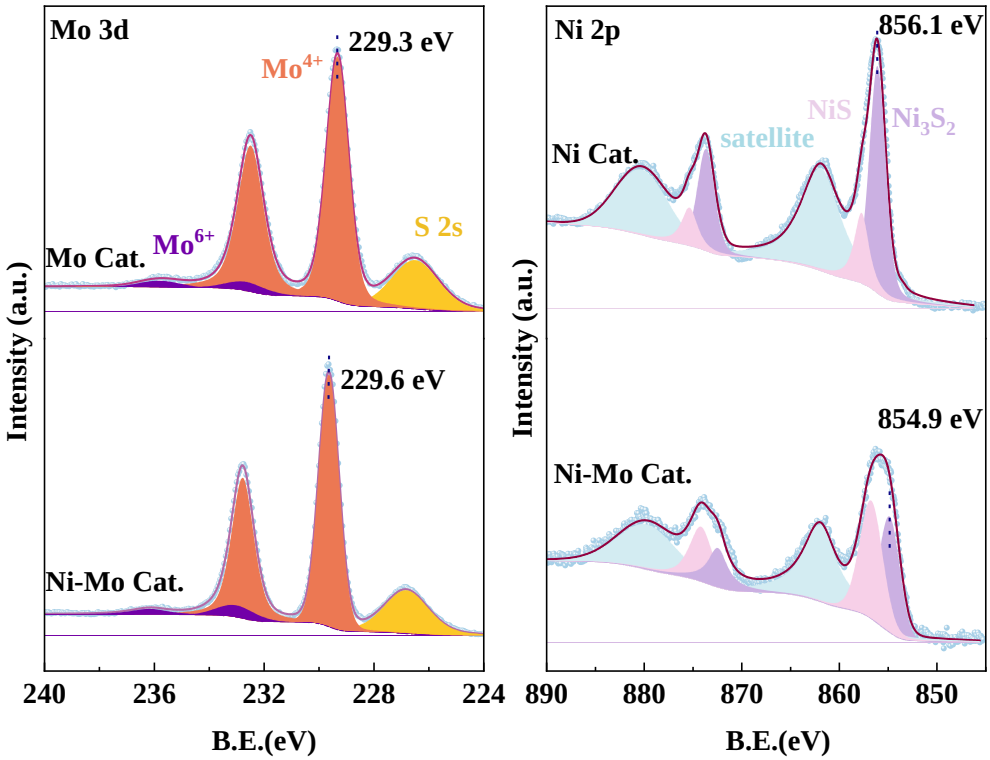


图3 催化剂的(a)Mo 3d和(b)Ni 2p XPS谱图

Fig.3 (a) Mo 3d and (b) Ni 2p XPS spectrum of the catalyst

表1 Ni 2p、Mo 3d XPS拟合参数

Table 1 Ni2p, Mo3d XPS fitting parameters

催化剂	归属	半峰全宽, eV	双峰间距, eV	面积约束	结合能, eV	含量, rel.%[a]
NiS_x	Ni_3S_2	1.97	17.5	2/1	856.1	74.7
	NiS	1.76	17.6	2/1	857.7	25.3
MoS_2	Mo^{4+}	0.88	3.2	3/2	229.3	92.0
	Mo^{6+}	1.86	2.9	3/2	233.0	8.0
NiMo	Ni_3S_2	2.46	17.6	2/1	854.9	44.3
	NiS	2.79	17.6	2/1	856.7	55.7
	Mo^{4+}	0.96	3.1	3/2	229.6	93.9
	Mo^{6+}	1.75	3.0	3/2	232.6	6.1

注:[a]Ni 2p、Mo 3d结合能与其含量分别为Ni $2p_{3/2}$、Mo $3d_{5/2}$所属峰;背景:Shirley;峰型:Gaussian-Lorentzian;

不仅会引发设备腐蚀,还会在后续加工过程中加速催化剂中毒,是制约废塑料热解油工业化利用的关键问题之一。硅杂质(>160 μg·g^{-1})则源于塑料加工中使用的聚二甲基硅氧烷类脱模剂、含硅橡胶等。硅元素难以通过挥发或气相迁移方式脱除,反应中易沉积在催化剂表面,造成活性位点覆盖和孔道堵塞等,缩短催化剂的使用寿命[6]。同样,塑料中金属污染也十分突出,Ca、Na、Mg、Fe、Zn等金属含量普遍超过100 μg·g^{-1},来源于塑料制品中的金属添加剂残留(如含有锌、钙的稳定剂)及使用过程、回收环节混入的金属碎屑[36]。上述无机杂质均会对后续加氢精制过程产生不利影响。

表2 废塑料热解油的主要性质

Table 2 Main properties of waste plastics pyrolysis oil

项目	结果
外观	黑褐色液体
密度(20 ℃), g/mL	0.8949
Cl, μg·g^{-1}	234
S, μg·g^{-1}	2289
N, μg·g^{-1}	2745
Si, μg·g^{-1}	166
金属含量, μg·g^{-1}	
Ca	601
Na	163
Mg	151
K	65
Fe	38
Zn	14
溴价, g Br·100g^{-1}	74.29
二烯值, g I·100g^{-1}	16.67
酸值, mgKOH·g^{-1}	4.18
甲苯不溶物, wt.%	2.11
残碳, wt.%	1.33

除杂原子外，废塑料热解油中还含有一定量的固体颗粒及高分子残留物。甲苯不溶物含量可达2–5 wt.%，包括未完全热解的塑料颗粒（粒径1–50μm）、炭黑颗粒及无机添加剂（如碳酸钙、滑石粉）等。这些微粒易在设备中沉积，造成床层堵塞。原料酸值达4 mg KOH/g，主要与PET降解产生的羧酸类化合物（如苯二甲酸）及氯化物水解生成的HCl有关[37]。较高的酸值表明油品具有较强的腐蚀倾向。

废塑料热解油在烃组成上还表现出明显的高不饱和特征，烯烃含量普遍在30–50 wt.%，其中共轭二烯烃占比达15–30 %，导致溴价高达70 g Br/100g，二烯值在16.7 g I/100g以上。这种结构特性使油品在加工和储存过程中易发生自聚、缩合等副反应，生成胶质物与焦炭前驱体[38]。与此同时，废塑料热解油的馏程分布宽泛，废塑料热解油馏程覆盖70–550 ℃，汽油馏分（C5–C11）占比30–50 %，柴油馏分（C12–C20）约20 %，重油组分（>C20）占30 %左右。这源于塑料高分子链随机断裂机制，导致产物碳数分布跨度大。

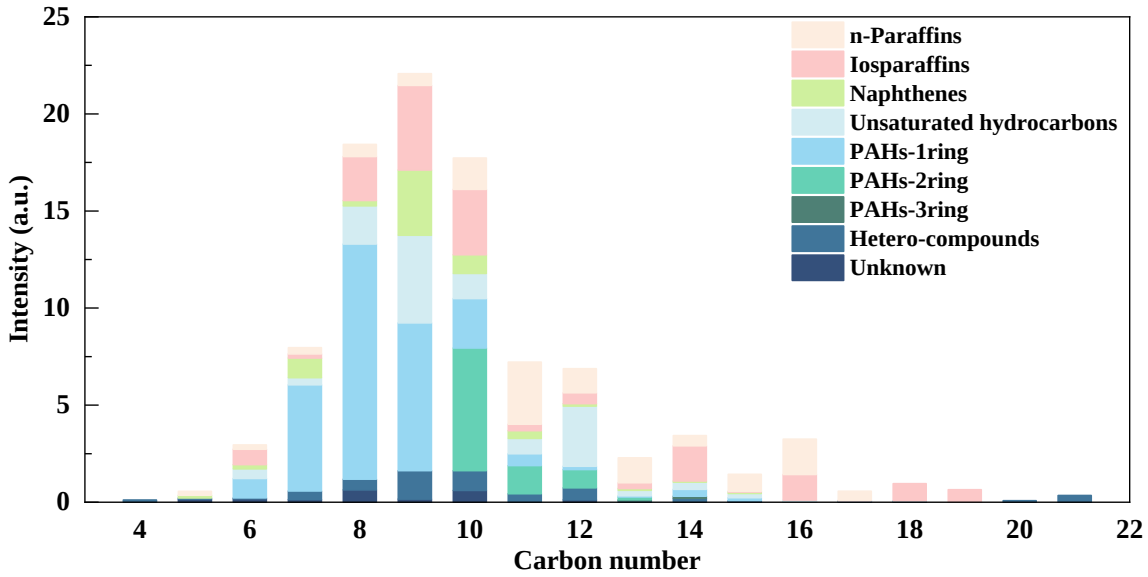


图4　废塑料热解油原料烃组成分析

Fig. 4　Analysis of the hydrocarbon composition of waste plastic pyrolysis oil feedstock

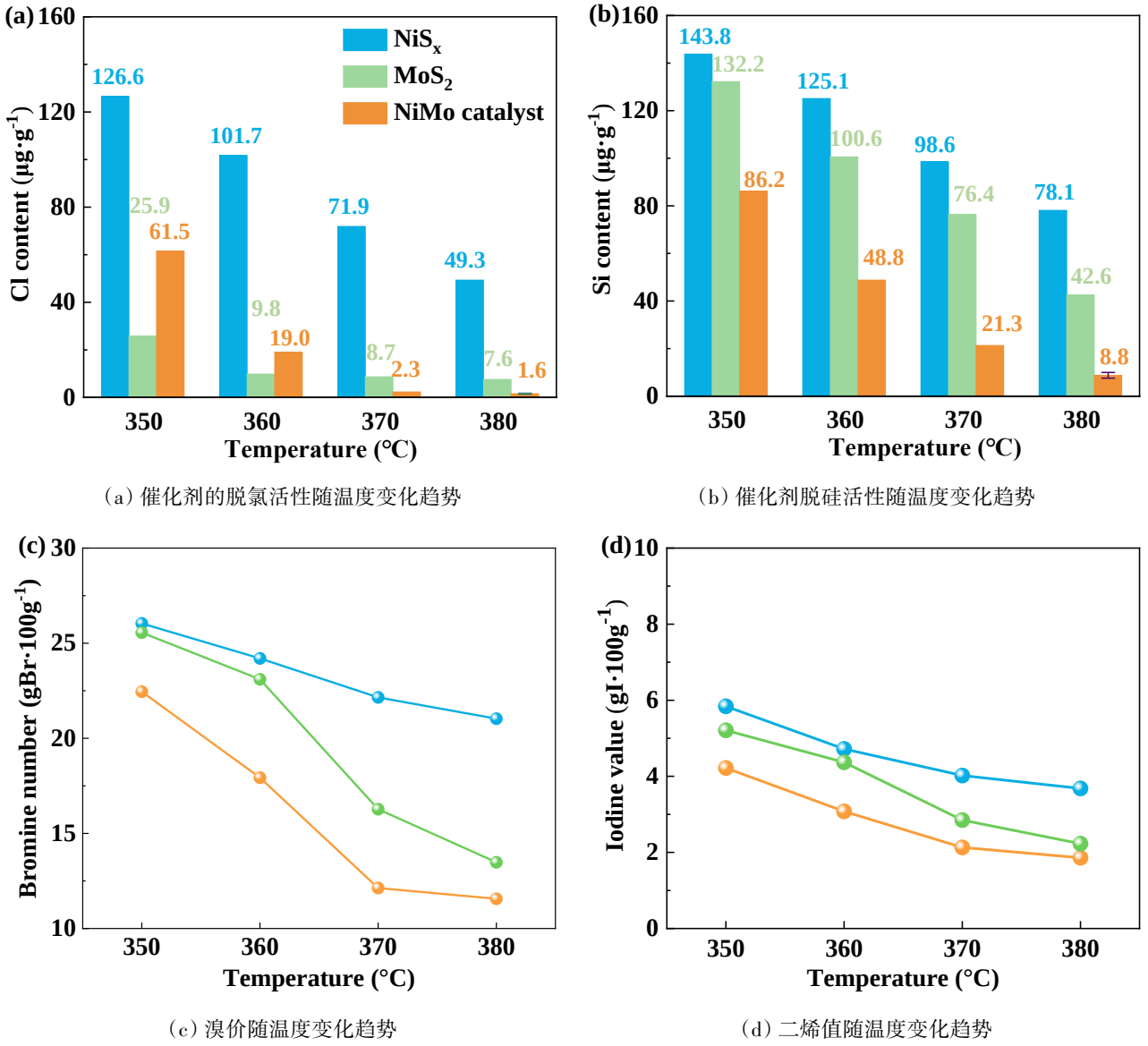
废塑料热解油原料IBP–350 ℃馏分的定性归类结果如图4所示，其中，烷烃占据主导，总含量占比约38.6 %，由正构烷烃（15.0 %）、异构烷烃（16.9 %）与环烷烃（6.7 %）共同构成，表明热解油组成以直链及环状饱和烃为主。烯烃含量为13.5%，这与聚乙烯（PE）和聚丙烯（PP）热解产物的典型特征相符。单环芳烃（30.2 %）含量同样较高，可能与原料中混杂的含苯环类塑料（聚苯乙烯、聚酯等）塑料有关，此类塑料在高温热解中易生成芳烃结构。其含量显著高于多环芳烃（双环8.8 %、三环0.2 %），说明热解过程以初级脱氢反应为主，未发生深度缩合。此类芳烃可能来源于聚酯或聚氯乙烯的分解。在C8–C16馏分中，芳烃含量为39.4 %。含杂原子化合物组分占据5.6 %，塑料热解油中存在的S、N、O等多来源于此。未定性组分占比较高（3.2 %），未分类物质可能包含复杂成分，其常规色谱中难以定性。

总体来看，废塑料热解油表现出杂原子富集、高不饱和度、高酸值、宽馏程及多杂质并存的复杂特征。上述性质决定其难以作为原料直接进入常规炼厂加工流程，否则极易引发设备腐蚀、催化剂失活以及产品稳定性下降等问题。因此，必须通过加氢净化等预处理手段，实现杂原子脱除、不饱和组分饱和、固体杂质去除及馏分优化，为后续航空燃料馏程组分的组成调控提出了要求。

2.3　废塑料热解油加氢评价

废塑料热解油加氢净化的研究核心在于削弱其高杂质含量、复杂组分及热稳定性差等不利特征，以确保后续加工的稳定性和产品品质。以500 mL间歇式反应釜模拟悬浮床反应器，采用油溶性NiMo双金属催化剂，系统考察反应温度（350–380 ℃）对废塑料热解油的加氢净化的影响，结果如图5所示。并以无催化剂和物理混合催化剂进行对

照实验(表3)。



(a) 催化剂的脱氯活性随温度变化趋势　(b) 催化剂脱硅活性随温度变化趋势

(c) 溴价随温度变化趋势　(d) 二烯值随温度变化趋势

图5　油溶性Ni、Mo、NiMo催化剂在废塑料热解油加氢净化性能评价(反应条件:8 MPa、8 h、NiMo:1.02 g)

Fig.5　Evaluation of the hydrogenation purification performance of oil-soluble Ni, Mo and NiMo catalysts on waste plastics pyrolysis oil (reaction conditions: 8 MPa, 8 h, NiMo: 1.02 g)

表3　废塑料热解油加氢净化对照试验

Table 3　Comparative trials on the hydrogenation purification of waste plastic pyrolysis oil

评价条件	Cl, μg·g^{-1}	Si, μg·g^{-1}	S, μg·g^{-1}	N, μg·g^{-1}	溴价 (gBr·100g^{-1})	二烯值 (gI·100g^{-1})
350 ℃, 8 h, N_2, 无催化剂	201	155	1853	2340	61.25	10.21
350 ℃, 8 h, H_2, 无催化剂	185	153	1534	1950	55.32	8.53
350 ℃, 8 h, H_2, NiS_x+MoS_2	87	112	1125	1833	25.11	5.79

氯元素是废塑料热解油中的典型有害杂质,易于造成催化剂失活与腐蚀设备。氮气气氛中氯含量为201 μg·g^{-1},溴价结果为61.25 gBr·100g^{-1},说明单纯热作用对废塑料热解油中Cl及不饱和结构的转化贡献有限;氢气下即使无催化剂存在,也能够发生一定程度的加氢转化,表明高温高压氢环境对

反应具有促进作用。NiMo双金属催化剂具有最优的脱氯活性，在350 ℃下氯含量为61.5 μg·g^{-1}，380 °C时氯含量降至1.6 μg·g^{-1}，脱氯率达99.3 %。与物理混合的Ni、Mo催化剂相比，NiMo双金属催化剂表现出更优的加氢净化性能，说明Ni－Mo之间存在有效协同作用。而在Ni基催化剂反应后产物中氯含量仍高达49.3 μg·g^{-1}，脱除效果较差。同时，NiMo基催化剂表现最优的脱硅性能，380 ℃反应条件下硅含量降至8.8 μg·g^{-1}，脱硅率达94.5 %。相比之下，Ni基催化剂和Mo基催化剂处理后产物中硅含量分别为78.1和42.6 μg·g^{-1}，表明单金属体系对硅杂质的脱除能力仍然有限。溴价与二烯值是评价油品不饱和程度的重要指标。在380 ℃下，相对于单金属催化剂，NiMo双金属催化剂在降低溴价与二烯值方面表现出更高的催化活性，溴价降至11.56 g Br·100g^{-1}，二烯值降至1.86 g I·100g^{-1}，二烯值的大幅下降说明高反应性的共轭二烯得到有效脱除，有助于降低后续固定床中的聚合生焦风险。

进一步评价了NiMo双金属催化剂在加氢净化中硫、氮、金属的脱除效果，结果如图6所示。硫含量从982 μg·g^{-1}(350℃)降至38.2 μg·g^{-1}(380 ℃)(图6a)，氮含量从1625 μg·g^{-1}降至248 μg·g^{-1}(图6b)，在380 ℃下产物中虽含有较高的S、N残留，仍需固定床深度脱硫脱氮。Ca、Mg、K、Na等金属脱除率均超过95 %，其中Ca降至15 μg·g^{-1}，Na、Mg、K均降至5 μg·g^{-1}以下(图6c)，原料中含量较低的Fe和Zn经加氢处理后含量进一步降至2 μg·g^{-1}以下。极大降低了其对油品质量和催化剂活性的潜在风险。说明NiMo双金属催化剂不仅对氯、硅及不饱和组分具有优异净化作用，同时对硫、氮及金属杂质也表现出较强的综合脱除能力，同时外观得到有效改观(图6e)。可显著降低其对后续油品质量和催化剂寿命的潜在危害。

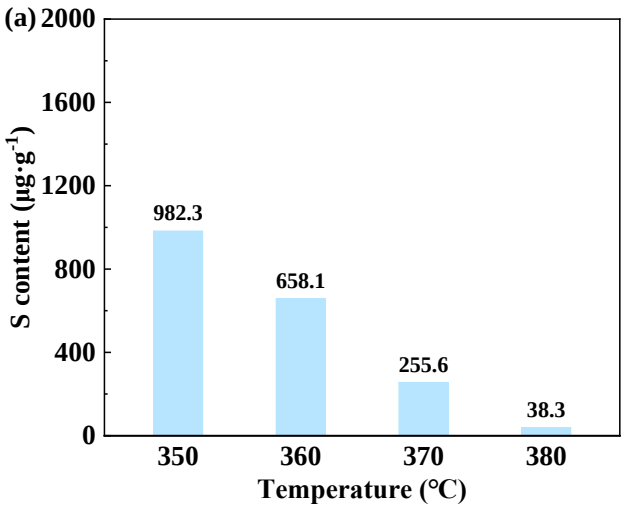
随反应温度升高，产物馏分呈现明显轻质化趋势(图6d)，石脑油馏分从19 %提升至38 %，柴油馏分则基本保持稳定，约50 %，可作为优质柴油调和组分。蜡油馏分从19 %降至9 %，500 ℃以上渣油馏分从11 %降至5 %，产物沸程分布向轻馏分方向移动，优化了产物的馏分分布，提高了原料的综合利用价值。

(b) 为评价油溶性NiMo双金属催化剂的回收再利用性能，对催化剂进行循环反应考察，结果如图7所示。在4次循环反应中，产物氯含量仍维持在1 μg·g^{-1}左右。然而，随着循环次数增加，烯烃含量也有所增加，说明催化剂的加氢活性在循环使用过程中存在一定衰减。

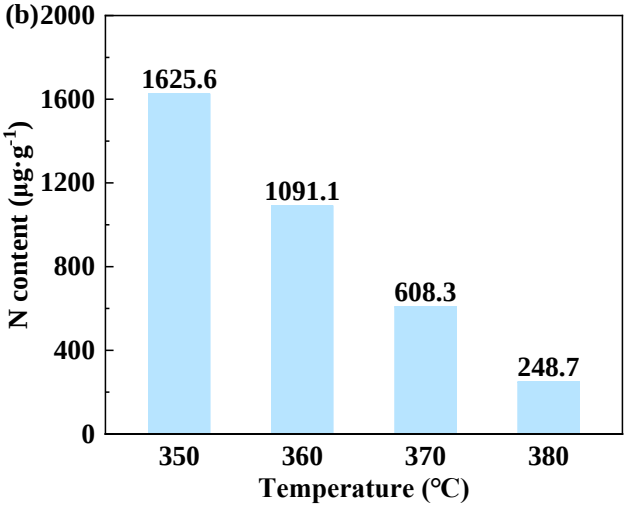
对循环反应后催化剂进行表征。XRD谱图(图8a)显示催化剂中金属物种衍射峰强度增强，TEM观察到明显的金属颗粒团聚现象(图8e-8h)，且元素分析显示催化剂中碳含量达到74.53 wt%，同时存在约1 wt%的金属沉积(图8b)，可能存在积碳覆盖和金属物种聚集导致部分活性位点失活，从而引起催化剂整体加氢性能下降。然而，循环过程中脱氯活性仍保持相对稳定，这可能与两类反应对活性位点和活化氢需求的差异有关。烯烃饱和反应依赖于金属位点对H_2的解离活化，因此对金属分散性和表面活性氢浓度较为敏感；相比之下，脱氯反应主要涉及C－Cl键断裂，可能更依赖于具有亲氯性的活性位点，对连续H_2活化位点的需求较低。此外，根据氢耗计算，溴价降低过程中H_2消耗量约为0.86 g/100 g油，而脱氯过程仅需约0.0013 g/100 g油，二者相差约660倍。因此，催化剂失活过程中烯烃加氢活性受到的影响更为显著，而脱氯性能仍可保持较高水平。

2.4 废塑料热解油悬浮床加氢净化耦合固定床加氢处理中试评价

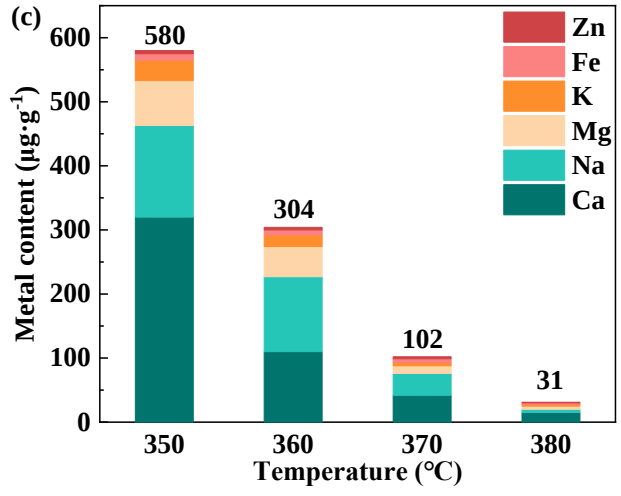
在前述间歇式反应釜评价基础上，为进一步验证油溶性Ni－Mo双金属催化剂在工程化条件下的适用性及其对废塑料热解油的实际净化能力，进一步开展废塑料热解油的悬浮床加氢净化耦合固定床加氢处理中试评价(图9)。其结果如表5所示，经悬浮床加氢净化处理后，Cl、S、N、金属以及不饱和组分均得到明显降低，废塑料热解油性质有效提升，经固定床加氢后，进一步降低残余S、N、Cl、Si及不饱和组分含量，最终产物中氯、硅含量分别降至0.1、1 μg·g^{-1}，总金属含量低于1 μg·g^{-1}。溴价降至6.00 g Br·100 g^{-1}，不饱和烯烃已得到显著加氢饱和，油品性质显著提高。说明该催化剂体系在实际悬浮床废塑料热解油加氢净化中仍具有较强的杂质脱除能力与加氢活性。对悬浮床与固定床加氢净化进行物料衡算(表4)，各阶段液体产物收率分别为98.94 %和97.88 %。上述结果说明，悬浮床主要承担抗污染预处理和热敏组分稳定化任务，固定床则在较洁净进料条件下完成深度加氢处理，最终实现废塑料热解油中非理想组分的转化。



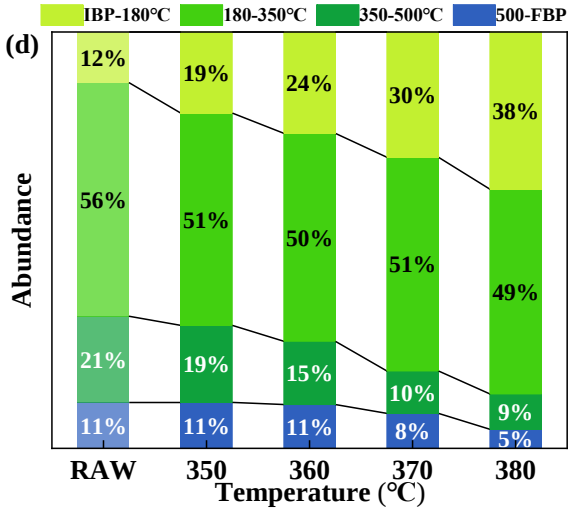
(a) 硫含量随温度变化



(b) 氮含量随温度变化



(c) 金属含量随温度变化趋势



(d) 不同反应温度下产品馏程分布



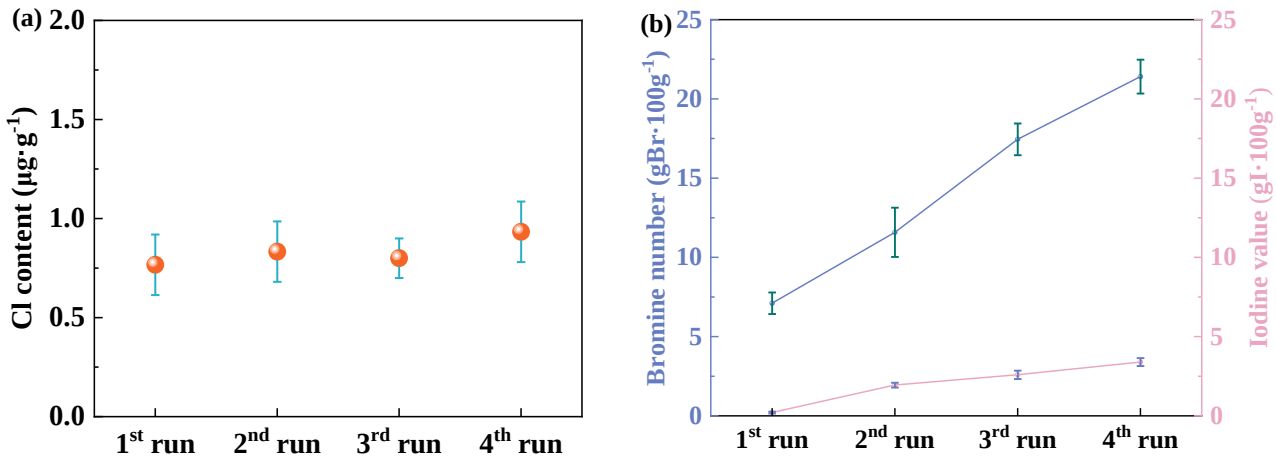
(e) 不同反应温度下废塑料热解油的照片:原料、350 ℃、360 ℃、370 ℃、380 ℃

图6 废塑料热解油加氢净化评价(反应条件:8 MPa、8 h、NiMo: 1.02 g)

Fig. 6 Evaluation of hydro-upgrading of waste plastic pyrolysis oil (reaction conditions: 8 MPa, 8 h, NiMo: 1.02 g)

对最终加氢处理后的塑料热解油进行蒸馏,得到航空燃料馏程组分(145-275 ℃),对其主要组分进行定性与定量分析,基于GC-MS结果(图10a)。得到的加氢处理产物主要为芳烃,其组分含量占72.14 %,同时检测到支链烷烃、环烷烃及少量含杂原子化合物。但是,由于加氢产物的高芳烃含量,后续该研究可与其他的SAF生产工艺(不生产芳烃)相结合,最终得到符合标准的航空燃料。

进一步对所得的航空燃料馏程组分性质进行分析(表6),相比于实际航空燃料,由废塑料热解油



（a）氯含量在循环反应中的变化趋势　　（b）溴价与二烯值变化趋势

图7　油溶性NiMo双金属催化剂循环反应评价（380 ℃、8 h、8 MPa、NiMo: 1.02 g）

Fig. 7　Evaluation of the cyclic reaction performance of oil-soluble NiMo bimetallic catalyst (380 °C, 8 h, 8 MPa, NiMo: 1.02 g)

生产的航空燃料馏程组分的密度、净热值、闪点和硫含量等均符合航空燃料标准，冰点为-45 ℃，未达到相应标准，后续仍需进一步工艺处理。

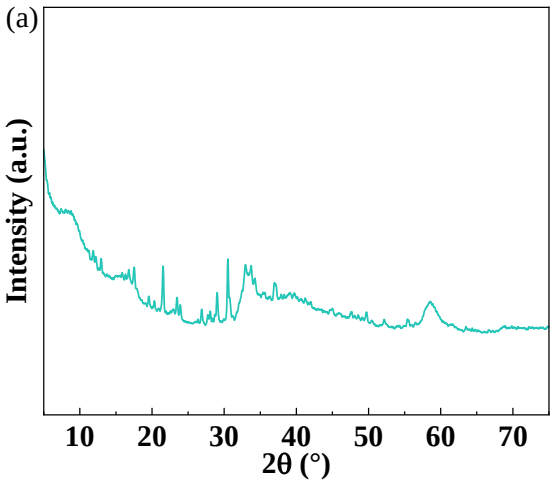
3　结论

（1）制备了油溶性NiMo双金属催化剂，XRD、TEM和XPS表征结果表明，NiMo双金属复配可有效降低活性相结晶度、减小颗粒尺寸并提高分散性，同时增强Ni与Mo之间的电子相互作用，从而有利于形成高分散活性位并提升催化剂加氢性能。

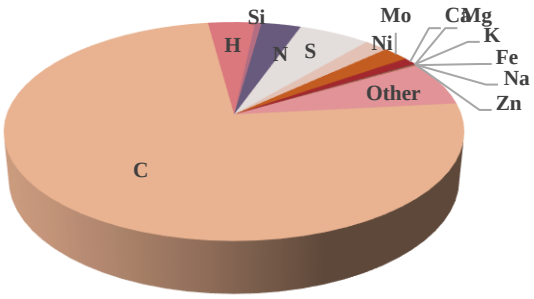
（2）废塑料热解油加氢净化评价（380 ℃、8 MPa、8 h）中产物中氯含量降低至1.6 μg·g^{-1}，硅含量低于10 μg·g^{-1}，二烯值低于2 g I·100 g^{-1}；同时对硫、氮及金属杂质亦具有较好的脱除效果，并可促进重质组分向轻质馏分转化。

（3）循环实验表明，油溶性NiMo双金属催化剂具有较好的稳定性和耐氯性能，4次循环后仍保持较高脱氯活性，但其加氢活性存在一定衰减。

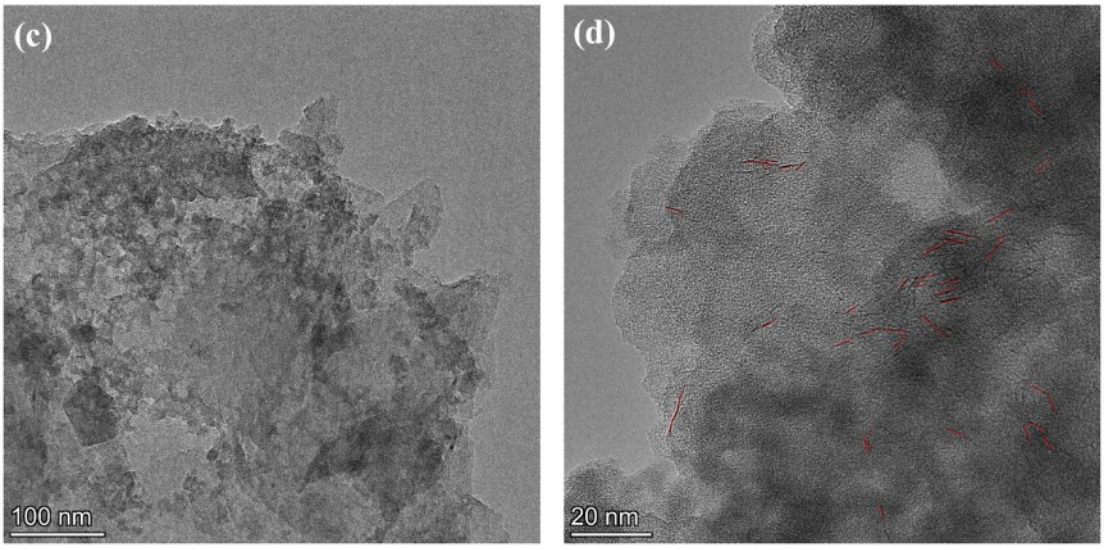
（4）进行了悬浮床加氢净化耦合固定床加氢处理中试评价，结果进一步验证了该催化剂在废塑料热解油中加氢净化中的适用性。产物油氯、硅、金属等非理想组分几乎完全脱除。通过蒸馏得到航空燃料馏程组分，其中芳烃含量占72.14 %。为废塑料热解油的加氢净化及可持续航空燃料的生产提供技术支撑。



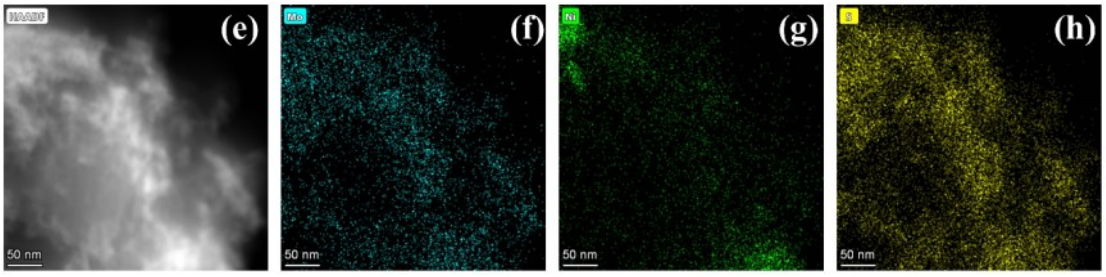
（a）催化剂XRD谱图



（b）催化剂元素组成



（c–d）催化剂TEM图像



（e–h）催化剂EDS Mapping图像

图8　循环后NiMo催化剂表征结果

Fig. 8　Characterisation results for the NiMo catalyst after cycling

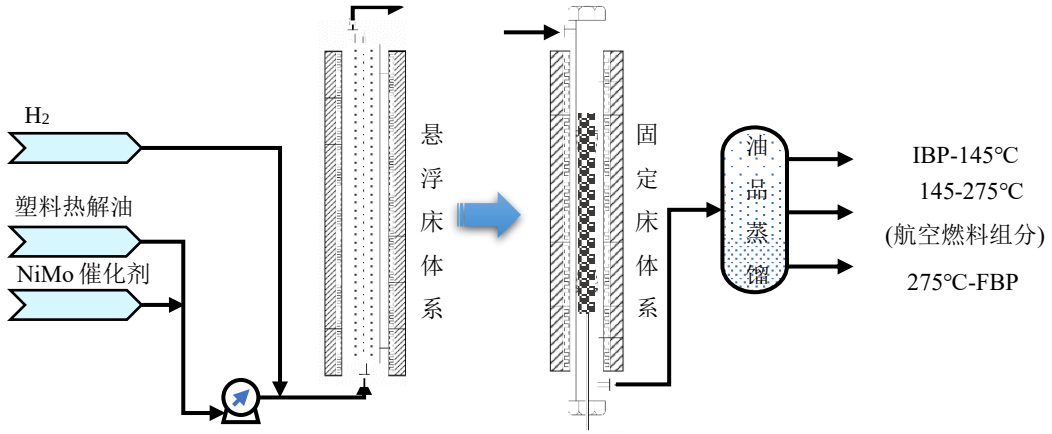


图 9　悬浮床加氢净化耦合固定床加氢处理流程图

Fig. 9　Flow diagram of the slurry-bed hydro-upgrading coupled with fixed-bed hydrotreating

表 4　废塑料热解油在悬浮床耦合固定床加氢净化工艺中的物料平衡

Table 4　Mass balance of waste plastic pyrolysis oil in the slurry-bed coupled with fixed-bed hydrogenation process

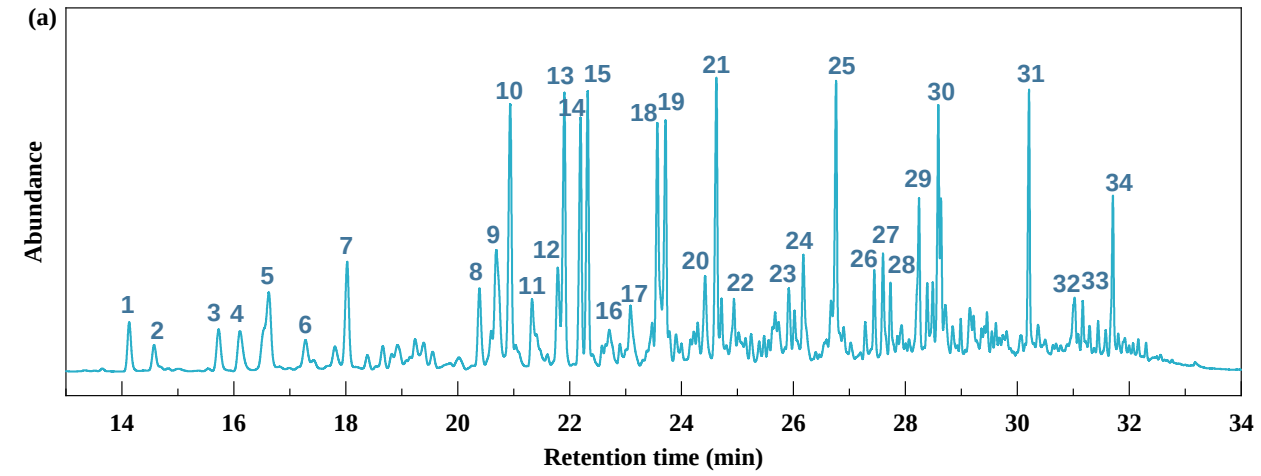
原料, wt.%		悬浮床, wt.%		固定床, wt.%	
废塑料热解油	100.00	轻烃	0.020	轻烃	0.010
		无机气相	0.269	无机气相	0.063
油溶性 NiMo 催化剂	0.02	水相	0.600	水相	0.98
		固体	0.180	固体	0.020
H_2 (A)	0.66				
H_2 (B)	0.53	液相产物	99.611	液相产物	99.068

注：H_2 (A)：悬浮床氢气消耗量；H_2 (B)：固定床氢气消耗量。

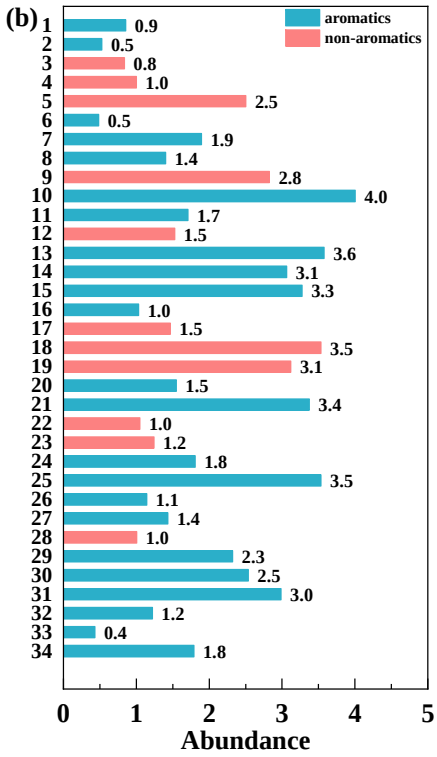
表 5　废塑料热解油悬浮床-固定床耦合加氢评价结果

Table 5　Evaluation results for the coupled slurry-bed and fixed-bed hydrogenation of waste plastics pyrolysis oil

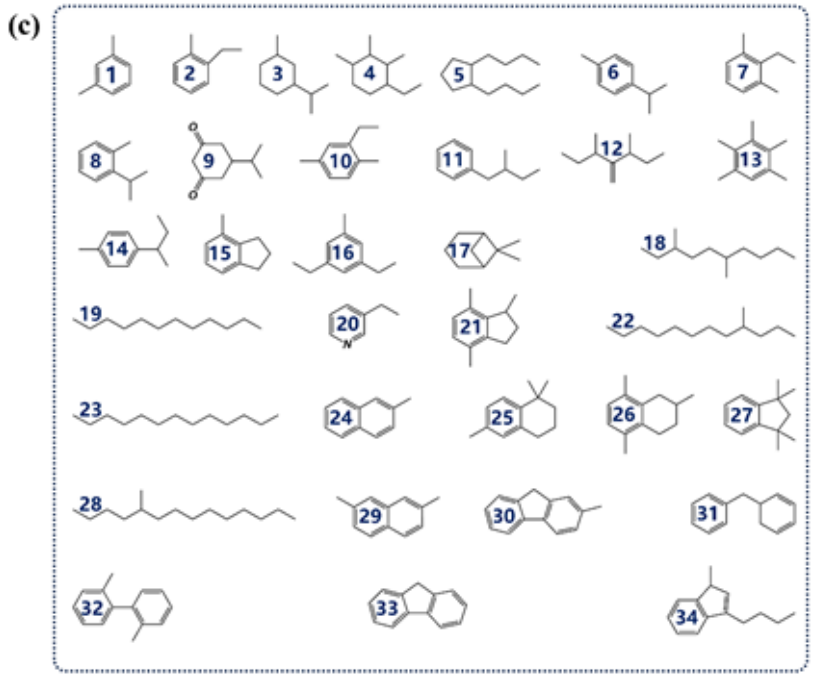
物料	原料	悬浮床加氢净化产物	固定床加氢处理产物
密度(20 ℃), g/mL	0.818	0.806	0.791
S, $\mu g \cdot g^{-1}$	1430.3	259.5	5.10
N, $\mu g \cdot g^{-1}$	1263.5	256.4	1.65
Cl, $\mu g \cdot g^{-1}$	277.3	51.1	<0.1
Si, $\mu g \cdot g^{-1}$	73.94	30.80	<1
总金属, $\mu g \cdot g^{-1}$	210.20	12.23	<1
溴价, $gBr \cdot 100g^{-1}$	96.50	47.74	6.00
二烯值, $gI \cdot 100g^{-1}$	11.91	0.97	<0.1
液体产物收率, %	–	98.94	97.88



（a）蒸馏得到航空燃料馏程组分的GC-MS



（b）航空燃料馏程组分主要产物定量



（c）产物定性

图10 废塑料热解油加氢净化产品切割航空燃料馏程组分的烃组成

Fig. 10 Hydrocarbon composition of the aviation-fuel-range fraction obtained from the hydrotreated product

表6 航空燃料馏程组分性质

Table 6 Properties of aviation fuel distillation fractions

项目指标	测定值	质量指标	测定标准
密度(20 ℃), kg/m^3	816	775-830	GB/T 1885
运动黏度(-20 ℃), mm^2/s	4.5	≤ 8.0	GB/T 265
冰点, ℃	-45	≤ -47	GB/T 2430
闪点(闭口), ℃	50	≥ 38	GB/T 21789
净热值, MJ/kg	45.06	≥ 42.8	GB/T 384
烟点, mm	25.7	> 25.0	GB/T 382
酸值, mg KOH/g	0.002	≤ 0.015	GB/T 12574
胶质, mg/100 mL	2.3	≤ 7	GB/T 8019
硫含量, μg/g	3.0	2000	GB/T 11140
热氧化安定性(≥260 ℃, ≥2.5 h), KPa	1.5	< 3.3	GB/T 9169

参考文献

[1] OECD. Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options[M]. Paris: OECD Publishing, 2022.

[2] Geyer R, Jambeck J R, Law K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. Science Advances, 2017, **3**(7): e1700782.

[3] 梁永煌, 刘京, 葛冬琦. 我国塑料化学回收产业现状、存在问题及发展趋势[J]. 中国塑料, 2025, **39**(7): 112-120.
Liang Y H, Liu J, Ge D Q. Overview of China′s plastic chemical recycling: status, problems, trends[J]. China Plastics, 2025, **39**(7): 112-120.

[4] 林龙飞, 梅清清. 废弃塑料的降解和高值化利用[J]. 科学通报, 2025, **70**(18): 2809-2811.
Lin L F, Mei Q Q. Degradation and upcycling of waste plastics[J]. Chinese Science Bulletin, 2025, **70**(18): 2809-2811.

[5] 刘明星, 章群丹, 刘泽龙, 等. 废塑料热解油性质及组成的研究现状[J]. 石油炼制与化工, 2023, **54**(4): 133-144.
Liu M X, Zhang Q D, Liu Z L, et al. Research status of properties and composition of pyrolysis oil from waste plastics[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2023, **54**(4): 133-144.

[6] 马腾, 刘倩倩, 魏晓丽, 等. 废塑料热解油中杂质硅、氯的影响及应对策略探讨[J]. 中国塑料, 2022, **36**(8): 127-134.
Ma T, Liu Q Q, Wei X L, et al. Influence and countermeasures of silicon and chlorine impurities on waste plastic pyrolysis oil[J]. China Plastics, 2022, **36**(8): 127-134.

[7] Chang S H. Plastic waste as pyrolysis feedstock for plastic oil production: a review[J]. Science of the Total Environment, 2023, **877**: 162719.

[8] 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.

[9] Hussain I, Ganiyu S A, Alasiri H, et al. A state-of-the-art review on waste plastics-derived aviation fuel: Unveiling the heterogeneous catalytic systems and techno-economy feasibility of catalytic pyrolysis[J]. Energy Conversion and Management, 2022, **274**: 116433.

[10] Lee D, Nam H, Wang S, et al. Characteristics of fractionated drop-in liquid fuel of plastic wastes from a commercial pyrolysis plant [J]. Waste Management, 2021, **126**: 411-422.

[11] 刘帅, 徐婉怡. 柴油加氢精制工艺技术及催化剂研究进展[J]. 当代化工, 2025, **54**(7): 1716-1721.
Liu S, Xu W Y. Research progress in diesel hydrorefining technology and catalysts[J]. Contemporary Chemical Industry, 2025, **54**(7): 1716-1721.

[12] 任亮, 梁家林, 严张艳, 等. 浆态床高氮柴油加氢改质技术工业应用总结[J]. 炼油技术与工程, 2025, **55**(7): 21-25.
Ren L, Liang J L, Yan Z Y, et al. Summary of industrial application of slurry bed high nitrogen diesel hydroupgrading technology[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2025, **55**(7): 21-25.

[13] Yuan G, Keane M A. Role of base addition in the liquid-phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al_2O_3 and Pd/C[J]. Journal of Catalysis, 2004, **225**(2): 510-522.

[14] 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.

[15] Murthy K V, Patterson P M, Jacobs G, et al. An exploration of activity loss during hydrodechlorination and hydrodebromination over Ni/SiO_2[J]. Journal of Catalysis, 2004, **223**(1): 74-85.

[16] 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.

[17] Jiang G Z, Sanchez Monsalve D A, Clough P, et al. Understanding the dechlorination of chlorinated hydrocarbons in the pyrolysis of mixed plastics[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, **9**(4): 1576-1589.

[18] Kusenberg 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.

[19] 魏跃, 江笑, 周华兰. 塑料裂解油加氢改质工艺的初步研究[J]. 工业催化, 2020, **28**(12): 75-81.
Wei Y, Jiang X, Zhou H L. Research on the catalytic hydrotreatment of plastic cracking oil[J]. Industrial Catalysis, 2020, **28**(12): 75-81.

[20] 郝清泉, 刘宗鹏, 武本成, 等. 废塑料裂解油加氢脱有机氯化物复杂反应体系的热力学分析[J]. 石油炼制与化工, 2022, **53**(11): 54-64.
Hao Q Q, Liu Z P, Wu B C, et al. Thermodynamic analysis of the complex reaction system for hydrodechlorination in waste plastics pyrolysis oil[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2022, **53**(11): 54-64.

[21] 王小飞, 韩冬, 于廷云, 等. 塑料裂解油的精制[J]. 石油化工, 2014, **43**(4): 457-460.
Wang X F, Han D, Yu T Y, et al. Refining of pyrolysis oil from plastics[J]. Petrochemical Technology, 2014, **43**(4): 457-460.

[22] 李明丰, 杨冰冰, 张登前, 等. 废塑料热解油加工工艺研究进展[J]. 石油炼制与化工, 2023, **54**(9): 1-7.
Li M F, Yang B B, Zhang D Q, et al. Progress in processing technology of pyrolysis oil from waste plastic[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2023, **54**(9): 1-7.

[23] Angeles M J, Leyva C, Ancheyta J, et al. A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst[J]. Catalysis Today, 2014, 220/**221**/222: 274-294.

[24] Kang K H, Kim G T, Park S, et al. A review on the Mo-precursors

for catalytic hydroconversion of heavy oil [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, **76**: 1–16.

[25] Kim K D, Lee Y K. Active phase of dispersed MoS_2 catalysts for slurry phase hydrocracking of vacuum residue [J]. Journal of Catalysis, 2019, **369**: 111–121.

[26] Krishnan U, Kaur M, Singh K, et al. A synoptic review of MoS_2: Synthesis to applications[J]. Superlattices and Microstructures, 2019, **128**: 274–297.

[27] Jia Y L, Ma Y, Lin Y H, et al. Facile synthesis of branched MoS_2 nanowires[J]. Chemical Physics, 2018, **513**: 209–212.

[28] Wang H T, Lu Z Y, Kong D S, et al. Electrochemical tuning of MoS_2 nanoparticles on three-dimensional substrate for efficient hydrogen evolution[J]. ACS Nano, 2014, **8**(5): 4940–4947.

[29] Huang L, Hou H J, Liu B C, et al. Ultrahigh-performance pseudocapacitor based on phase-controlled synthesis of MoS_2 nanosheets decorated Ni_3S_2 hybrid structure through annealing treatment[J]. Applied Surface Science, 2017, **425**: 879–888.

[30] Shin S, Lee J H, Jo Y K, et al. Synthesis of noble molybdenum and tungsten complexes for hydrocracking catalyst of heavy oil[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, **72**: 408–413.

[31] Chen H C, Jiang J J, Zhang L, et al. Highly conductive $NiCo_2S_4$ urchin-like nanostructures for high-rate pseudocapacitors[J]. Nanoscale, 2013, **5**(19): 8879–8883.

[32] Nesbitt H W, Legrand D, Bancroft G M. Interpretation of Ni2p XPS spectra of Ni conductors and Ni insulators[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2000, **27**(5): 357–366.

[33] Peng L, Ji X, Wan H Z, et al. Nickel sulfide nanoparticles synthesized by microwave-assisted method as promising supercapacitor electrodes: an experimental and computational study[J]. Electrochimica Acta, 2015, **182**: 361–367.

[34] 石葆莹,揣成智. 废塑料油化技术及其裂解催化剂的研究进展[J]. 塑料科技, 2006, **34**(3): 61–62, 34.
Shi B Y, Chuai C Z. Research development of technology using waste plastics and cracked catalyst producing fuel oil[J]. Plastics Science and Technology, 2006, **34**(3): 61–62, 34.

[35] Pan J, Jiang H, Qing T P, et al. Transformation and kinetics of chlorine-containing products during pyrolysis of plastic wastes[J]. Chemosphere, 2021, **284**: 131348.

[36] Kong G, Yuan X R, Zhao X J, et al. Solvent-free upcycling of agricultural plastic waste using in situ self-assembly metal nanoparticles Co-doped microporous carbocatalyst for advanced transportation fuels[J]. Journal of Hazardous Materials, 2025, **486**: 137086.

[37] Gao P P, Hu Z C, Sheng Y, et al. Pyrolysis of municipal plastic waste: Chlorine distribution and formation of organic chlorinated compounds[J]. Science of the Total Environment, 2024, **912**: 169572.

[38] 张足斌, 陈学研, 王海琴, 等. 轻质油品储存过程中实际胶质生成的影响因素[J]. 石油炼制与化工, 2021, **52**(2): 111–120.
Zhang Z B, Chen X Y, Wang H Q, et al. Influencing factors on gum formation in light oil during storage[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2021, **52**(2): 111–120.