

废旧聚烯烃塑料解聚直接制化学品技术研究进展

黄礼智^{1a}, 段百超², 曹忠², 王路辉^{*1}

(1. 浙江海洋大学 a. 浙江省石油化工环境污染控制重点实验室, b. 临港石油天然气储运技术国家地方联合工程研究中心, 浙江 舟山 316022; 2. 浙江石油化工有限公司, 浙江 舟山 316299)

摘要: 塑料产量的增加以及废旧塑料的不当处理使得塑料垃圾的堆积问题愈发严重。废旧聚烯烃塑料的资源化利用是实现高价值回收和解决环境问题的主要途径, 并已受到广泛的关注。通过将废旧聚烯烃解聚, 长链烃的碳碳键断裂并得到短链烃的化合物是实现废旧聚烯烃塑料高效资源化利用的手段之一, 并已取得不错进展。总结了近年来为解聚废旧聚乙烯和聚丙烯塑料而开发的催化剂, 鉴于目前解聚反应催化剂昂贵、失活现象严重、产品的选择性较低等问题, 希望为未来催化剂的开发提供研究基础。

关键词: 聚烯烃; 废旧塑料; 解聚反应; 催化剂; 活性位

中图分类号: X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)07-0100-08

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0168

Research Progress on Direct Chemical Conversion Technology of Waste Polyolefin Plastics Depolymerization HUANG Li-zhi^{1a}, DUAN Bai-chao², CAO Zhong², WANG Lu-hui^{*1} (1. a. Zhejiang Key Laboratory of Petrochemical Pollution Control, b. National-Local Joint Engineering Laboratory of Harbor Oil & Gas Storage and Transportation Technology, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China; 2. Zhejiang Petroleum & Chemical Co., Ltd., Zhoushan 316299, China)

Abstract: The increase in plastic production and the improper treatment of waste plastics are exacerbating the accumulation of plastic waste. Recycling of waste polyolefin plastics represents a major approach to realize high value recovery and address environmental issues, and it has garnered widespread attention. Depolymerizing waste polyolefins, breaking the carbon-carbon bonds of long-chain hydrocarbons, and obtaining short-chain hydrocarbon compounds constitute one of the efficient methods for utilizing waste polyolefin plastics, and significant progress has been made in this regard. This paper reviewed the catalysts developed in recent years for the depolymerization of waste polyethylene and polypropylene plastics. Considering the current challenges such as expensive depolymerization catalysts, severe deactivation, and low product selectivity, this review aims to lay the groundwork for the future development of catalysts.

Key words: polyolefin; waste plastics; depolymerization reaction; catalyst; active site

在过去的几十年里, 塑料在改善生活质量方面发挥着至关重要的作用。塑料的广泛使用是建筑、汽车、电子、医疗保健等多种产品创新的关键。随着和社会经济的不断发展, 全球对塑料产品的需求量也在与日俱增^[1]。近几年, 全球塑料的年产量大约为 3.5 亿~3.8 亿 t^[2], 预计到 2050 年将达到 6.61 亿 t^[3]。由于大多数废旧塑料的自然降解都需要上百年的时间, 因此垃圾填埋场中填埋的塑料将会对环境造成不利的影响^[4]。并且废旧塑料的堆积带来了严重的环境污染问题, 对生态系统造成巨大破坏, 威胁人类健康。与每年产生的塑料垃圾数量不断增加相比, 其中只有一部分塑料被回收利用, 大多数废旧塑料通过垃圾填埋或直接焚烧^[5]。基于上述现状, 迫切需要探索更加经济环保的塑料垃圾回收利用方式。化学回收是一种更加具有前途的废旧塑料回收方式, 将塑料转

化为一系列增值产品, 例如用于再聚合的高纯度单体、用于燃料的氢气和轻裂化原料油、包括轻质烯烃和芳香族化合物、功能性碳材料等^[6]。化学回收技术有利于塑料行业向循环经济的方向转变, 利用解聚获得的高附加值化学品作为原材料可以建立经济、实用和可持续的化学品回收价值链, 并且减少碳排放实现碳循环^[7]。

收稿日期: 2024-03-17; 网络首发日期: 2024-04-17

基金项目: 浙江省自然科学基金联合基金项目 (LZY23B030005); 岱山科技计划项目 (202203)。

作者简介: 黄礼智 (1999-), 男, 四川宜宾人, 硕士生, 主要研究方向为废塑料催化解聚。

通讯作者: 王路辉, E-mail: wangluhui1008@zjou.edu.cn。

引用本文: 黄礼智, 段百超, 曹忠, 等. 废旧聚烯烃塑料解聚直接制化学品技术研究进展[J]. 化学试剂, 2024, 46(7): 100-107。

废旧塑料的化学成分主要为聚烯烃,主要包含低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)等。高温热解是聚烯烃转化的主要策略,通常产生分布广泛、价值较低的复杂混合物^[8]。但是由于所采用的热解条件温度过高,以及热解产物分布广严重阻碍了下游产品处理,因此阻碍了此技术的推广应用^[9]。与热解相比,催化解聚转化策略能在相对温和的条件下提高转化率和产物选择性^[10]。聚烯烃的催化解聚主要在使用路易斯酸催化剂的均相系统中或使用非均相固体酸催化剂进行^[11]。目前,在废旧塑料催化解聚方向已经对赤泥^[12]、金属氧化物^[13]和沸石^[14]等催化剂进行了一定的研究。

1 废旧聚烯烃塑料解聚技术现状

废旧聚烯烃塑料催化解聚技术是一种通过在催化剂作用下将废旧塑料分解成原料或者能够进一步加工利用产品的技术。这种技术能够实现废塑料的高效回收和资源化利用,有助于减少塑料污染,节约能源和原材料。

1.1 国外解聚技术研究现状

国外在废旧聚烯烃塑料解聚回收高附加值产品方向起步早已有广泛的研究基础,在反应器方面更是有着深入的探索。流化床反应器具有反应过程连续、升温速率快、停留时间短等优点,在废旧聚烯烃塑料解聚反应中得到了广泛应用。Lee等^[15]采用流化床反应器对废旧聚烯烃塑料进行解聚研究,发现解聚速率相较于固定床更快。流化床的流化气体引起的质量和传热效应的增加,从而导致更高的产气量和更快的反应速率。从生成的液体产物可以看出,流化床反应器得到的液体产物中氢含量降低,形成了分子量更高、C/H比更高的油,这是由于废旧塑料在流化床反应器中的反应速度比固定床反应器更快导致。尽管流化床反应器有许多优点,但由于熔融态塑料和导热体之间因团聚而引起的脱流化问题仍然需要解决。而锥形喷淋床反应器结合了喷淋床形态和锥形结构的优点,提供了更高的气固两相传热传质系数,从而在一定程度上避免了脱流。而锥形喷淋床反应器采用流化裂化催化剂对废旧聚烯烃塑料进行解聚得到的气态产物尤其是轻质烯烃的产量有明显的提升,而重质油品下降了约 46%^[16]。

1.2 国内解聚技术研究现状

国内由于起步较晚因此对于废旧聚烯烃塑料解聚的研究还处在小试摸索阶段。Su等^[17]通过使用可搅拌的反应器将 AlCl_3 -NaCl 熔盐与废塑料均匀混合反应,发现 AlCl_3 -NaCl 熔盐可以明显的降低反应活化能,并且可以减少反应产物中烯烃的含量,有利于产物单一化,便于后续加工为其他化学品。除了将废旧聚烯烃塑料解聚为油类产品外,国内学者在解聚生产碳纳米管方向做出了更加深入的研究。孟卫波等^[18]以低密度聚乙烯塑料为碳源,采用硝酸镍作为催化剂的前驱体,通过一步热解法制备出了管径约为 30 nm,长度约为十几 μm 的碳纳米管。涂操等^[19]将聚丙烯废塑料作为碳源,沉积在硅片上的纳米铁颗粒催化剂,采用化学气相沉积法制备了碳纳米管,通过该方法可以将废旧聚丙烯塑料转化为直径为 50 ~ 100 nm,长度为 1 ~ 6 μm 碳纳米管。

总的来说,国内外在废旧聚烯烃塑料解聚技术研究方面存在一定的差异。在废旧聚烯烃塑料解聚技术研究中除了加强反应器设计和催化剂开发,提高解聚效率和产品质量外,还应注重技术的产业化和商业化应用,将研究成果转化为实际生产力,推动废塑料资源化利用的进程。此外,随着碳纳米管等高附加值产品的市场需求增长,相关研究也应得到加强和扩展,为塑料废弃物的再利用开辟更广阔的发展空间。

2 聚烯烃解聚的反应机理

热解是在温度高于 500 $^{\circ}\text{C}$ 下隔绝氧气的热化学反应,将聚烯烃转化为气态、液态或固态的碳氢混合物。相比之下,聚烯烃的催化解聚可以在相对较低的温度和较短的反应时间内进行,并且形成碳数相对较短的烃类产品^[20]。尽管热解和催化解聚获得的产品组成受到聚合物性质、反应器和反应条件(例如加热速率、流速和停留时间)的影响,但是在选择性上呈现的差异主要是由于上述两个过程的反应机理不同^[21]。

2.1 热解机理

热解主要是由自由基链机制主导的随机碳链断裂或端链断裂。受加热的影响,聚烯烃一开始通过自由基断裂,从而形成初级自由基。然后,初级自由基可以通过分子内的氢转移提成为更稳定的次级自由基,或者通过 β -断裂形成较短的初级自由基或乙烯,同时次级自由基发生 β -断裂,产

生短的初级自由基和长链烯烃,形成的短的伯自由基或烷基可以进行链式分子间氢转移,以获得烃类和新的伯自由基和仲自由基,或者与其他自由基反应形成异构或正构烷烃^[22,23],图 1 以聚乙烯热解为例所有反应过程中的新产物都可以多次重复反应(β -断裂和氢转移),直到获得足够低分子量的产品。由于热解存在链烃随机断裂特性,导致聚烯烃热解产物分布较为广泛。

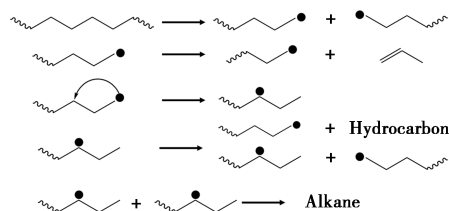


图 1 聚乙烯热解机理^[24]

Fig.1 Pyrolysis mechanism of polyethylene^[24]

2.2 解聚反应机理

与热解相比,催化解聚通常在更低的温度下进行,反应时间更短,并且更好的选择性能够得到分子量更低的产物^[25]。聚烯烃解聚反应主要是由碳鎓离子机理主导的裂解过程^[26]。聚烯烃可以看作是超长的链烃分子,因此,可以用长链烃的催化裂解机理解释聚烯烃的解聚过程。如图 2 所示,对于烷烃的催化裂解,碳氢分子首先被吸附在催化剂的活性位上,随后形成碳鎓离子中间体。这些中间体经过裂解反应,生成烷烃和碳鎓离子。接着,碳鎓离子经历分子内氢转移进行骨架重排,形成异构化的碳鎓离子。随后,它们进行 β -断裂,根据碳鎓离子、反应物和产物的结构,生成较短的碳鎓离子以及正构烯烃或异构烯烃^[27]。新生成的烯烃可能不会立即解吸,或者在解吸后,它们可能会再次接触 B 酸中心,形成新的碳鎓离子。由于聚烯烃是长链碳氢分子,所有由烷烃或烯烃形成的长链碳鎓离子中间体都将经历多次骨架重排和 β -断裂,直到得到足够低相对分子质量

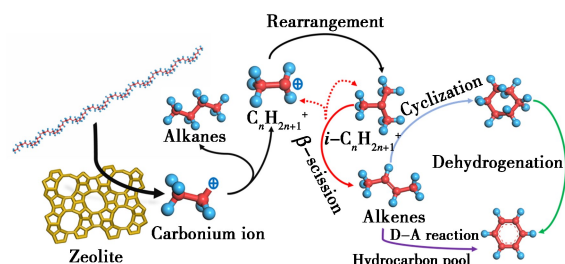


图 2 聚烯烃解聚机理^[28]

Fig.2 Depolymerization mechanism of polyolefin^[28]

的碳氢化合物,类似于热解的情况。除了这种断裂模式外,聚烯烃分子的支链也可以通过端链断裂进行,从而直接形成低分子量产品^[29]。

除了中间体的结构差异外,聚烯烃解聚的反应机理被认为比热解复杂得多,因为催化剂的存在可能会导致反应过程中涉及到异构化、芳构化、环化脱氢、低聚等多种类型的副反应,同时也产生了更多有价值的产品,例如烯烃和芳烃^[30]。一般来说,催化裂化产物分布受到碳鎓离子中间体的扩散、吸附和反应以及催化剂的酸度和孔结构的影响^[31]。

3 聚烯烃解聚催化剂

废旧聚烯烃塑料的解聚催化剂主要包含 3 种活性位,用于碳碳键和碳氢键的断裂。这些活性位包括具有酸性位点的催化剂(主要是沸石分子筛)、金属活性位催化剂(主要为贵金属和过渡金属)以及金属-酸位点双活性位催化剂(金属负载在沸石分子筛上)。表 1 列出了几种常见的废旧聚烯烃塑料及其常用解聚催化剂。

沸石分子筛,由于其酸性和独特的形状选择性,是最适合聚烯烃塑料解聚的候选分子筛之一。因此,人们在分子筛的筛选以及相应的催化基础上进行了大量的研究。在大多数情况下,沸石催化剂对芳烃(尤其是 HY 和 ZSM-5)比其他催化剂表现出更高的选择性^[32]。芳烃的形成机理主要涉及两个阶段,其中之一是通过 L 酸位点反应催化裂化生成碳鎓离子,或者通过碳链在 B 酸位点上质子化生成碳鎓离子。下一步,这些中间体通过催化剂表面的异构化、低聚、环化和芳构化反应转化为芳烃。

金属催化剂在废旧聚烯烃塑料解聚中主要是在氢解和串联芳构化方面表现优异,研究表明金属活性位具有较低的能垒能够优先使聚烯烃碳链末端发生断裂^[33]。目前在 Pt、Ru 等贵金属和 Fe、Ni、Zn、Co 等过渡金属已经有一定的研究基础,并且对于反应条件进行优化。

在过去的几十年中,沸石/金属催化剂引起了越来越多的兴趣,并已应用于各种关键的多相催化过程^[34,35]。结合了活性金属位和沸石的优点,金属/沸石复合催化剂在废塑料的催化解聚中展现出了广泛的应用前景。目前,过渡金属,如 Ni、Mo、Ga、Zn、Fe 等^[36,37],主要被用于对沸石催化剂进行改性。这些复合催化剂在许多领域都具有重

要作用,为废塑料的高效转化提供了有力支持。

表 1 常见解聚催化剂

Tab.1 Common depolymerization catalysts					
活性位类型	原料	催化剂	反应条件	产物/%	文献
酸性位点	HDPE	HZSM-5 (11.5)	300 ℃ 2 MPa, H ₂	气: >90 液: — 固: —	[38]
	LDPE	H-Beta	280 ℃ 常压, N ₂	气: 0.4 液: 65.9 固: 33.7	[39]
	PP	ZSM-5	400 ℃ 常压, N ₂	气: ≈43 液: ≈57 固: 0	[40]
金属活性位	HDPE	PtSnCe/ SiAl	270 ℃ 3 MPa, H ₂	气: 12.3 液: 85.1 固: 2.6	[41]
	PE	Ni/Al 合金	300 ℃ 3 MPa, H ₂	气: 89.6 液: — 固: —	[33]
	PE	Co ₃ O ₄	250 ℃ 4 MPa, H ₂	气: 87.16 液: 8.32 固: 4.52	[42]
	PP	Ru _{SA} - CoAl	520 ℃、0.15 MPa 300 ℃、0.15 MPa 串联反应	气: ≈99 液: — 固: —	[43]
双活性位	HDPE	Ni@ HZSM-5	260 ℃ 2 MPa, H ₂	气: >99 液: <1 固: <1	[44]
	LDPE	Ga/P/ ZSM-5	400 ℃ 常压, N ₂	气: ≈58 液: ≈41 固: ≈1	[45]
	PP	Ni/ ZSM-5	390 ℃ 常压, N ₂	气: 7.2 液: 72 固: 20.8	[46]

4 催化剂的活性与废塑料解聚的关系

如上机理所述,解聚的主要 C—C 键断裂反应发生在 B 酸位点上。因此,B 酸的强度和密度可以深刻地影响催化性能。此外,L 酸在聚烯烃解聚中的作用也不容忽视。作为沸石催化剂的另一个特征,孔结构在这些酸位点的可及性、反应分子的扩散和形状选择性方面起着至关重要的作用,这可能进一步影响催化剂的活性、稳定性和选择性^[47]。

酸密度的增加直接增加了活性中心的数量,可以显著降低聚烯烃的解聚温度或提高转化率。在一系列不同硅铝比的 ZSM-5 沸石上对比 HDPE 解聚的情况,观察到随着总酸密度的增加,解聚温

度下降或转化率增加的趋势^[26]。HZSM-5、H-β 和 HY 分别用于 LDPE 的解聚时,也得到了类似的结果^[48]。为了进一步区分 B 酸和 L 酸对催化活性的贡献,Hittinger 等^[49]在这方面进行了更详细的工作,催化活性与 B 酸密度几乎呈线性关系,但与 L 酸密度呈随机离散关系。催化解聚活性与 B 酸密度之间的正比关系很大程度上是由于 B 酸引发的裂化反应能垒较低^[47]。

酸度并非是比较不同催化剂上的废塑料催化解聚性能的唯一影响因子。催化剂的孔结构可能影响其酸性位点对解聚反应物或任何中间体的接触,从而影响其活性。更重要的是,各种催化剂都有其固有的拓扑结构和微孔结构,这将直接影响到催化剂的选择性和稳定性。此外,孔的大小决定了最终产物和中间分子的动态扩散和吸附,催化剂中孔的存在可以增强聚烯烃解聚过程中反应物和产物分子的传质^[50]。

除了酸度和孔径以外,金属活性中心也是影响催化解聚反应活性的一个重要因素。Kokuryo 等^[51]发现,合成的 Zr-β 沸石对 LDPE 的裂解活性优于传统的 β 沸石,这是因为来自于 Zr 物种的 Lewis 酸性增强了。Pyo 等^[52]发现,与 HUSY 和其他 HZSM-5 催化剂的表观活化能相比(122 ~ 172 kJ/mol),Ga-ZSM-5 在 110 kJ/mol 处显示出最低的表观活化能(Ea),这解释了它在聚丙烯催化解聚反应中的高活性。除了催化活性外,金属/沸石催化剂还深刻影响产物选择性,特别是在芳烃形成^[53]。通常,小分子烃的芳构化始于金属中心的脱氢,如Ⅷ、ⅠB 和ⅡB 族金属(铂、钯、锌、镓、铬等)^[54,55]。此外,对于不同碳数的小分子烃的芳构化反应,金属中心的活性有所不同^[56]。

5 解聚产物及其应用

使用催化剂改善了废旧聚烯烃塑料解聚过程的整体性能。不同的催化剂,如粘土(钙基的膨润土、高岭土、铁、钛、锆柱撑粘土等)、沸石(Y 沸石、ZSM-5、天然或合成沸石等)、酸碱催化剂、双功能催化剂以及碳基催化剂(生物炭、氧化石墨烯和碳纳米管)都被用于改善废旧塑料解聚反应过程。解聚过程及其产品都会受到催化剂的影响。

废旧聚烯烃塑料解聚中催化剂的应用能够改善液体油的化学和物理特性,例如液体油的粘度、热值等^[57]。HDPE 使用粉煤灰催化热解得到的

液体油粘度为 $1.88 \text{ mm}^2/\text{s}^{[58]}$, 而使用 BaCO_3 作为催化剂催化热解得到的液体油粘度为 $3.59 \text{ mm}^2/\text{s}^{[59]}$ 。液体油的粘度还受到原料成分的影响, HDPE 和 LDPE 生成的液体油的粘度分别约为 4.61 和 $3.92 \text{ mm}^2/\text{s}^{[60]}$ 。此外, 其他一些性质如孔径和直径、酸度、硅铝比、停留时间也会影响热解产物。高酸度的催化剂会促进解聚过程中产生蒸汽的不受控制分解, 而低酸度的催化剂会降低催化活性。

解聚产生的液体油包含多芳烃、单芳烃和脂肪烃。高分子量馏分是在热环境下低温解聚产生的, 这些馏分可用于制造蜡、在锅炉中加热水以及在农用泵和发电机中发电。Quesada 等^[61]比较了 PS、PP、PE 和混合原料, 以确定解聚产生的油品的特性。PP 塑料制成的液体油具有半蜡状质地和高烯烃含量, PE 衍生油与商用柴油相比具有更加粘稠且蜡质更高的特点。另一方面, PS 热解油中含有乙苯、BTX、苯乙烯等具有附加值的化合物。Ramesh 等^[62]对 PS、PP 和 PE 解聚所得油品及其二元或三元混合物和柴油混合燃料的燃料性质以及发动机和排放性能进行了考察。原料中 PE 含量的增加导致了油的高粘度和蜡质结构, 而 PS 裂解产生的芳香族化合物使油具有较高的流动性。与商用柴油相比, 使用 5% 的废旧聚烯烃塑料解聚混合油的发动机具有更高的功率输出, 但扭矩输出更差, 特别是在高转速下。

废旧聚烯烃塑料在高温下气化, 产生适合液化石油气 ($\text{C}_3 \sim \text{C}_4$) 的合成气或碳氢化合物。将废旧聚烯烃塑料转化为碳氢气体产物也是一个研究热点。催化剂的引入能够大大增加气体的生成, 从而加快解聚过程, 并且产生的气体通常含有较高的热值^[63]。PE 和 PP 产生的气体的高位热值分别为 42 和 $50 \text{ MJ/kg}^{[64]}$ 。此外, 根据气体产物的化学组成可分别进行回收利用, 异戊二烯和 1-丁烯可以通过冷凝收集并用于制造轮胎^[65]。乙烷和丙烯可用作化学原料, 与其他气体分离后进入新的化学品生产流程。

在解聚过程中, 缩合反应在固体残渣的形成中起主要作用^[66]。固体产物的质量和特性取决于其孔隙率、表面积或官能团的存在, 这对废塑料解聚产生的固体产物的使用起着决定性的作用。Martín-Lara 等^[67]研究了 HDPE 塑料垃圾热解产生的固体产物的性质, 其中液相和气相所占比例很小, 而固体产物是主要成分, 这部分固体产物的

热值约为 18.84 MJ/kg 。此外, 由于它的含硫量极低, 可以很容易地用作燃料。Bernardo 等^[68]研究了轮胎、生物质和由 17% 的 PS、27% 的 PP 和 56% 的 PE 组成的塑料混合物。在该材料热解后, 通过索氏方法使用己烷和丙酮依次提取产生的焦炭, 以获得固体中包含的各种基团的大量有机化合物。

催化剂在废旧聚烯烃塑料解聚过程中的应用已经取得了显著进展, 但在未来, 这一领域仍然有许多发展的机会和挑战。随着环境意识的提高和可持续发展的推动, 催化剂的设计对产物的选择性将是关键的研究方向之一。对催化剂的进一步改进和定制将是一个重要方向。通过精确设计催化剂的结构和活性位点, 可以实现更高效的废旧塑料解聚反应, 提高产物品质和产率。随着废塑料解聚技术的不断成熟, 解聚产物的进一步加工利用也将成为研究的热点。例如, 固体残渣的利用价值和再循环利用方式, 以及液体油和气体产物的高值化利用, 都将是未来的研究重点。这包括开发新的产品和应用领域, 例如液体油加工成高附加值产品, 以及气体产物的化学利用和资源回收。通过不断的创新和跨学科合作, 有望实现废旧聚烯烃塑料的高效解聚和资源化利用, 为建设清洁、可持续的社会做出贡献。

6 结论与展望

废旧聚烯烃塑料的化学回收对于应对可持续能源和化学品未来的挑战至关重要, 而通过选择性的催化解聚则成为实现这一目标的关键技术之一。本文着眼于各种催化剂在塑料废弃物热解转化为高附加值产品方面的最新进展, 特别是从解聚机理、催化剂类型等方面展开讨论。尽管近年来在废旧聚烯烃塑料的催化热解领域取得了相当大的进展, 但在催化剂的稳定性、中间体的演变以及最终产物的高效选择性上仍然存在不足。当前, 许多催化剂在长时间使用后会失活或结构破坏的情况, 导致其性能下降。因此, 未来的研究中探究如何增强催化剂的稳定性, 并开发有效的再生技术将成为重点。同时, 开发可持续的催化剂合成方法, 减少对稀有金属等资源的依赖, 也是一个重要方向。催化剂的孔隙率、空间结构和酸性位点在废旧聚烯烃塑料解聚产物形成中起着至关重要的作用, 然而, 关于中间体演变和最终产物形成的准确调控策略仍然不够清晰。揭示废旧

聚烯烃塑料解聚中间体的演变,深入了解废旧聚烯烃塑料催化解聚的详细转化机制具有重要的意义。解决中间体演变的问题将会有助于开发具有高效选择性的催化剂。相信在众多学者的共同努力下可以促进废旧塑料解聚技术的产业化和应用推广,实现塑料循环利用的可持续发展目标。

参考文献:

- [1] DALIGAUX V, RICHARD R, MANERO M H. Deactivation and regeneration of zeolite catalysts used in pyrolysis of plastic wastes—A process and analytical review [J]. *Catalysts*, 2021, **11**(7): 770.
- [2] SHEN L, WORRELL E. Chapter 31-plastic recycling [M]//SHEN L, WORRELL E. *Handbook of Recycling* (Second Edition); Elsevier, 2024: 497-510.
- [3] YAN H, CORDIER M, UEHARA T. Future projections of global plastic pollution: Scenario analyses and policy implications [J]. *Sustainability*, 2024, **16**(2): 643.
- [4] 林瀚, 祝汉国, 叶红, 等. 中国生活垃圾废塑料回收利用现状 [J]. *化工管理*, 2023, (25): 92-94.
- [5] 王文茜, 闫柯柯, 冯传意, 等. 废旧塑料的回收与利用 [J]. *再生资源与循环经济*, 2024, **17**(1): 48-50.
- [6] LEE P S, JUNG S M. Direct conversion of waste PET to regenerated plastics using flame retardants as depolymerization catalysts [J]. *Korean J. Chem. Eng.*, 2024, **41**(1): 347-355.
- [7] ZHANG X, YANG H, CHEN Z, et al. Sustainable production of aromatics via catalytic pyrolysis of polyolefins towards the carbon cycle for plastics [J]. *Fuel*, 2024, **357**: 129 897.
- [8] CHU M, TU W, YANG S, et al. Sustainable chemical upcycling of waste polyolefins by heterogeneous catalysis [J]. *SusMat*, 2022, **2**(2): 161-185.
- [9] 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.
- [10] VALIZADEH B, VALIZADEH S, KIM H, et al. Production of light olefins and monocyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of waste plastic straws over high-silica zeolite-based catalysts [J]. *Environ. Res.*, 2024, **245**: 118 076.
- [11] CHU M, LIU Y, LOU X, et al. Rational design of chemical catalysis for plastic recycling [J]. *ACS Catal.*, 2022, **12**(8): 4 659-4 679.
- [12] MIBEI Z C, KUMAR A, TALAI S M, et al. Catalytic pyrolysis of plastic waste to liquid fuel using local clay catalyst [J]. *J. Energy*, 2023, **2** 023: 1-11.
- [13] 陈昱萌, 李楠鑫. 废弃聚丙烯塑料催化热解制取可燃气的实验研究 [J]. *当代化工研究*, 2023, (21): 171-173.
- [14] DUAN J, CHEN W, WANG C, et al. Coking-resistant polyethylene upcycling modulated by zeolite micropore diffusion [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**(31): 14 269-14 277.
- [15] LEE M, KO H, OH S. Pyrolysis of solid recovered fuel using fixed and fluidized bed reactors [J]. *Molecules*, 2023, **28**(23): 7 815.
- [16] OROZCO S, LOPEZ G, SUAREZ M A, et al. Oxidative fast pyrolysis of high-density polyethylene on a spent fluid catalytic cracking catalyst in a fountain confined conical spouted bed reactor [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2022, **10**(48): 15 791-15 801.
- [17] SU J, FANG C, YANG M, et al. Catalytic pyrolysis of waste packaging polyethylene using AlCl_3 -NaCl eutectic salt as catalyst [J]. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2019, **139**: 274-281.
- [18] 孟卫波, 邢宝林, 程松, 等. 废塑料催化热解制备碳纳米管及其生长机理研究 [J]. *化工进展*, Doi: 10.16085/j.issn.1000-6613.2023-0861.
- [19] 涂操, 史创奇. 聚丙烯废塑料热解制备碳纳米管 [J]. *云南化工*, 2021, **48**(12): 35-37.
- [20] ZHANG F, WANG F, WEI X, et al. From trash to treasure: Chemical recycling and upcycling of commodity plastic waste to fuels, high-valued chemicals and advanced materials [J]. *J. Energy Chem.*, 2022, **69**: 369-388.
- [21] PENG Y, WANG Y, KE L, et al. A review on catalytic pyrolysis of plastic wastes to high-value products [J]. *Energy Convers. Manage.*, 2022, **254**: 115 243.
- [22] MORTEZAEIKIA V, TAVAKOLI O, KHODAPARASTI M S. A review on kinetic study approach for pyrolysis of plastic wastes using thermogravimetric analysis [J]. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2021, **160**: 105 340.
- [23] LOMAKIN S M, ROGOVINA S Z, GRACHEV A V, et al. Thermal degradation of biodegradable blends of polyethylene with cellulose and ethylcellulose [J]. *Thermochim. Acta*, 2011, **521**(1/2): 66-73.
- [24] BOCKHORN H, HORNUNG A, HORNUNG U, et al. Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene [J]. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1999, **48**(2): 93-109.
- [25] 邵凡, 王菁, 赵可昕, 等. 废塑料催化热解催化剂的进展 [J]. *塑料*, 2023, **52**(6): 88-94.

- [26] DAI L, ZHOU N, COBB K, et al. Insights into structure-performance relationship in the catalytic cracking of high density polyethylene [J]. *Appl. Catal., B*, 2022, **318**: 121 835.
- [27] ZHANG W, KIM S, WAHL L, et al. Low-temperature up-cycling of polyolefins into liquid alkanes via tandem cracking-alkylation[J]. *Science*, 2023, **379**(6 634): 807-811.
- [28] DONG Z, CHEN W, XU K, et al. Understanding the structure-activity relationships in catalytic conversion of polyolefin plastics by zeolite-based catalysts; A critical review[J]. *ACS Catal.*, 2022, **12**(24): 14 882-14 901.
- [29] FAN L, SU Z, WU J, et al. Integrating continuous-stirred microwave pyrolysis with ex-situ catalytic upgrading for linear low-density polyethylene conversion; Effects of parameter conditions[J]. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2021, **157**: 14 882-14 901.
- [30] TIAN X, BIAN X, ZENG Z, et al. Production of monocyclic aromatic hydrocarbons by segmented in situ and ex situ two-stage coupled catalytic co-pyrolysis of biomass and waste plastics [J]. *Green Chem.*, 2022, **24**(23): 9 191-9 202.
- [31] PENG P, GAO X H, YAN Z F, et al. Diffusion and catalyst efficiency in hierarchical zeolite catalysts [J]. *Natl. Sci. Rev.*, 2020, **7**(11): 1 726-1 742.
- [32] LIU R, SARKER M, RAHMAN M M, et al. Multi-scale complexities of solid acid catalysts in the catalytic fast pyrolysis of biomass for bio-oil production—A review [J]. *Progr. Energy Combust. Sci.*, 2020, **80**: 100 852.
- [33] SI X, CHEN J, WANG Z, et al. Ni-catalyzed carbon-carbon bonds cleavage of mixed polyolefin plastics waste [J]. *J. Energy Chem.*, 2023, **85**: 562-569.
- [34] HU Z P, HAN J, WEI Y, et al. Dynamic evolution of zeolite framework and metal-zeolite interface [J]. *ACS Catal.*, 2022, **12**(9): 5 060-5 076.
- [35] WU Q, LUAN H, XIAO F S. Theoretical design for zeolite synthesis [J]. *Sci. China Chem.*, 2022, **65**(9): 1 683-1 690.
- [36] ZHANG H, WEI L, SUN Y, et al. Transformation of metal species and catalytic reaction mechanism of metal modified ZSM-5 in alkane aromatization [J]. *Fuel Process. Technol.*, 2023, **245**: 100 739.
- [37] LI Q L, SHAN R, ZHANG J, et al. Enhancement of hydrogen and carbon nanotubes production from hierarchical Ni/ZSM-5 catalyzed polyethylene pyrolysis [J]. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2023, **169**: 105 829.
- [38] COSTA C S, DAO T H, VAN G K M, et al. Assessment of acidity and the zeolite porous structure on hydrocracking of HDPE [J]. *Sustain. Energy Fuels*, 2022, **6**(15): 3 611-3 625.
- [39] LI C, WU H, CEN Z, et al. Conversion of polyethylene to gasoline; Influence of porosity and acidity of zeolites [J]. *Front. Energy*, 2023, **17**(6): 763-774.
- [40] XIAO H, HARDING J, LEI S, et al. Hydrogen and aromatics recovery through plasma-catalytic pyrolysis of waste polypropylene [J]. *J. Cleaner Prod.*, 2022, **350**: 131 467.
- [41] WANG H, YOSKAMTORN T, ZHENG J, et al. Ce-Promoted PtSn-based catalyst for hydrocracking of polyolefin plastic waste into high yield of gasoline-range products [J]. *ACS Catal.*, 2023, **13**(24): 15 886-15 898.
- [42] ZICHITTELLA G, EBRAHIM A M, ZHU J, et al. Hydrogenolysis of polyethylene and polypropylene into propane over cobalt-based catalysts [J]. *JACS Au*, 2022, **2**(10): 2 259-2 268.
- [43] ZHANG Z, WANG J, GE X, et al. Mixed plastics wastes upcycling with high-stability single-atom Ru catalyst [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, **145**(41): 22 836-22 844.
- [44] ARMENISE S, COSTA C S, LUING W S, et al. Evaluation of two approaches for the synthesis of hierarchical micro-/mesoporous catalysts for HDPE hydrocracking [J]. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2023, **356**: 112 605.
- [45] ZHANG J, MA M, CHEN Z, et al. Production of monocyclic aromatics and light olefins through ex-situ catalytic pyrolysis of low-density polyethylene over Ga/P/ZSM-5 catalyst [J]. *J. Energy Inst.*, 2023, **108**: 101 235.
- [46] THAHIR R. Conversion of waste polypropylene (PP) using the zeolite Ni/ZSM-5 to liquid fuel [J]. *Konversi*, 2023, **12**(2): 38-41.
- [47] AKIN O, VARGHESE R J, ESCHENBACHER A, et al. Chemical recycling of plastic waste to monomers; Effect of catalyst contact time, acidity and pore size on olefin recovery in ex-situ catalytic pyrolysis of polyolefin waste [J]. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2023, **172**: 106 036.
- [48] OKONSKY S T, KRISHNA J V J, TORAMAN H E. Catalytic co-pyrolysis of LDPE and PET with HZSM-5, H-beta, and HY; Experiments and kinetic modelling [J]. *React. Chem. Eng.*, 2022, **7**(10): 2 175-2 191.
- [49] HITTINGER P J, SHANTZ D F, et al. Systematic study of low temperature cracking of low-density polyethylene with ZSM-5 [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2022, **343**: 112 170.
- [50] TENNAKOON A, WU X, MEIROW M, et al. Two mesoporous domains are better than one for catalytic decon-

- struction of polyolefins [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, **145**(32): 17 936-17 944.
- [51] 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): 12 971-12 977.
- [52] PYO S, KIM Y M, PARK Y, et al. Catalytic pyrolysis of polypropylene over Ga loaded HZSM-5 [J]. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2021, **103**: 136-141.
- [53] ZHOU W, CHENG K, KANG J, et al. New horizon in C1 chemistry: Breaking the selectivity limitation in transformation of syngas and hydrogenation of CO₂ into hydrocarbon chemicals and fuels [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**(12): 3 193-3 228.
- [54] HE P, CHEN Y, JARVIS J, et al. Highly selective aromatization of octane over Pt-Zn/UZSM-5: The effect of Pt-Zn interaction and Pt position [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**(25): 28 273-28 287.
- [55] YU X, SHAO Y, QIN L. Pyrolysis and ex-situ vapor upgrading of pine nut shells over Ni- and Co-modified HZSM-5 catalysts to high-quality bio-oil and syngas [J]. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2023, **174**: 106 125.
- [56] CHEN S, TENNAKOON A, YOU K E, et al. Ultrasmall amorphous zirconia nanoparticles catalyze polyolefin hydrogenolysis [J]. *Nat. Catal.*, 2023, **6**(2): 161-173.
- [57] SANTOS S M, NOBRE C, BRITO P, et al. Brief overview of refuse-derived fuel production and energetic valorization: Applied technology and main challenges [J]. *Sustainability*, 2023, **15**(13): 10 342.
- [58] NALLURI P, PREM K P, CH S M R. Experimental study on catalytic pyrolysis of plastic waste using low cost catalyst [J]. *Mater. Today: Proc.*, 2021, **45**: 7 216-7 221.
- [59] JAN M R, SHAH J, GULAB H. Catalytic degradation of waste high-density polyethylene into fuel products using BaCO₃ as a catalyst [J]. *Fuel Process. Technol.*, 2010, **91**(11): 1 428-1 437.
- [60] TAMIZHDURAI P, MANGESH V L, SANTHOSH S, et al. Sustainable synthesis: High-efficiency ZrO₂/KIT-6 catalyst to hydroprocess waste plastics into fuels [J]. *Process Saf. Environ. Prot.*, 2024, **182**: 960-974.
- [61] QUESADA L, CALERO M, MARTÍN-LARA M Á, et al. Production of an alternative fuel by pyrolysis of plastic wastes mixtures [J]. *Energy Fuels*, 2020, **34**(2): 1 781-1 790.
- [62] RAMESH B T, SAYYAD J, BONGALE A, et al. Extraction and performance analysis of hydrocarbons from waste plastic using the pyrolysis process [J]. *Energies*, 2022, **15**(24): 9 381.
- [63] SONI V K, SINGH G, VIJAYAN B K, et al. Thermochemical recycling of waste plastics by pyrolysis: A review [J]. *Energy Fuels*, 2021, **35**(16): 12 763-12 808.
- [64] KIM S W, KIM Y T, TSANG Y F, et al. Sustainable ethylene production: Recovery from plastic waste via thermochemical processes [J]. *Sci. Total Environ.*, 2023, **903**: 166 789.
- [65] IZADI H, BAGHDADI M, PAZOKI M. Catalytic upgrading of crude tire oil produced from hydrothermal liquefaction of scrap tire using Pd/Al₂O₃ nanocomposite [J]. *Fuel*, 2023, **332**: 126 125.
- [66] FAISAL F, RASUL M G, JAHIRUL M I, et al. Pyrolytic conversion of waste plastics to energy products: A review on yields, properties, and production costs [J]. *Sci. Total Environ.*, 2023, **861**: 160 721.
- [67] MARTÍN-LARA M A, PIÑAR A, LIGERO A, et al. Characterization and use of char produced from pyrolysis of post-consumer mixed plastic waste [J]. *Water*, 2021, **13**(9): 1 188.
- [68] BERNARDO M, MENDES S, LAPA N, et al. Removal of lead (Pb²⁺) from aqueous medium by using chars from co-pyrolysis [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, **409**: 158-165.