



分子筛催化废塑料资源转化利用的研究进展

赖海威¹, 向东昇¹, 谭天¹, 邓卫平^{1*}, 张庆红¹, 王野^{1,2*}

1. 表界面化学全国重点实验室, 能源材料化学协同创新中心, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005

2. 嘉庚创新实验室, 厦门 361005

*通讯作者, E-mail: dengwp@xmu.edu.cn; wangye@xmu.edu.cn

收稿日期: 2025-02-28; 接受日期: 2025-04-07; 网络版发表日期: 2025-04-23

国家重点研发计划(编号: 2022YFA1504600)和国家自然科学基金(编号: 22121001, 22172127, U23A20123, W2412025)资助项目

摘要 废塑料催化转化制备高附加值的化学品和液体燃料有助于实现废弃碳资源循环利用和缓解塑料污染问题. 分子筛因其可控酸性、孔结构及形貌, 在塑料催化解聚中表现出独特的催化性能, 能够以较高选择性生成芳烃、烯烃、汽/柴油等烃类产物. 本文总结了近年来分子筛催化转化聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯等典型塑料的研究进展, 着重分析了分子筛酸性和孔结构对塑料转化活性和产物选择性的影响, 探讨了分子筛与金属构建的双功能催化体系, 并对催化剂失活及抑制失活策略进行了讨论.

关键词 废塑料资源循环利用, 分子筛, 酸性, 孔结构, 金属-酸双功能

1 引言

全球每年生产3亿多吨的塑料产品, 然而大部分塑料经使用后被丢弃、填埋或焚烧, 既造成环境污染, 也导致碳资源的浪费^[1,2]. 虽然物理回收能够处理部分废弃塑料, 但该方法涉及的热处理过程和塑料中的添加剂或杂质会使致使回收产品的品质不断下降. 相比之下, 化学回收方法可选择性地裁剪塑料大分子中特定化学键, 获得聚合物单体、高值化学品或液体燃料, 为构建循环碳经济提供了一条极具潜力的途径^[3-9].

分子筛是一类酸性可调、拓扑结构多样、孔分布均匀的无机材料^[10]. 其独特的Brønsted酸性位与引入金属或金属离子形成的多功能催化活性位使分子筛不仅能催化裂解塑料中的C-C或C-O键, 还能促进聚合、环化、芳构化和异构化等C-C偶联和重排反应.

均一的孔道结构可发挥择形作用调控产物分布. 不断发展的合成方法可精确控制分子筛形貌以及引入的其他活性组分的落位, 从而为拓展分子筛催化功能提供了更多选择^[10]. 近10年来, 大量研究报道了分子筛基催化剂在塑料催化转化中展现的独特催化性能, 但聚焦于分子筛催化塑料解聚的综述不多, 且主要讨论聚烯烃的催化裂解机理及催化剂与性能的关联, 也极少关注分子筛催化聚酯塑料的转化^[11,12]. 本综述聚焦于分子筛作为多相催化剂在聚烯烃和聚酯转化中的最新研究进展, 从塑料解聚产物出发, 着重讨论塑料制烯烃、芳烃和烷烃的催化反应体系(图1). 本文还分析了分子筛的酸性和孔结构对活性和产物分布的影响, 以阐明决定塑料转化的催化活性位等, 介绍了由分子筛与金属构建的双功能催化剂在塑料解聚中的催化作用, 探讨了反应机理及催化剂失活等问题.

引用格式: Lai H, Xiang D, Tan T, Deng W, Zhang Q, Wang Y. Advances in catalytic transformations of waste plastic resources with zeolites. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 1264-1276, doi: 10.1360/SSC-2025-0049

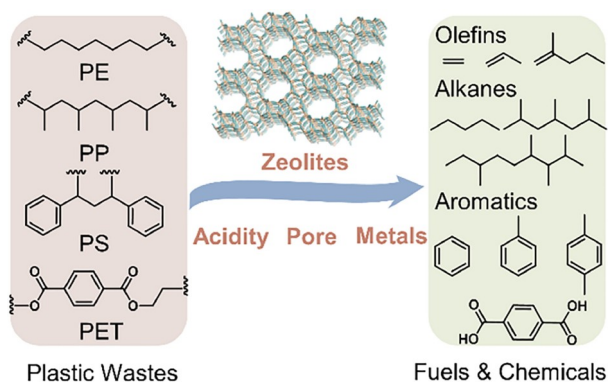


图 1 (网络版彩图)分子筛催化典型塑料转化制烯烃、烷烃和芳香化合物

Figure 1 (Color online) Catalytic conversions of typical plastic wastes into olefins, alkanes and aromatics over zeolite-based catalysts.

2 塑料催化转化产物类型

聚烯烃主要包括聚乙烯(polyethylene, PE)、聚丙烯(polypropylene, PP)和聚苯乙烯(polystyrene, PS). 其中, 聚乙烯又分为支链多密度低的低密度聚乙烯(low density polyethylene, LDPE)和无支链密度高的高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE). 所有聚烯烃塑料均以C—C键作为聚合物骨架. 聚酯塑料中最为重要的为聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET), 它是由对苯二甲酸和乙二醇通过C—O键连接而成. 由于结构差异, 聚烯烃和聚酯塑料的转化和产物分布有所不同. 聚烯烃一般在酸性位发生催化裂解断裂C—C键, 然后经氢转移、环化或芳构化等反应可分别生成烯烃、烷烃和芳烃. 聚酯(如PET)通常由酸催化的水解或醇解反应解离C—O键, 并获得对苯二甲酸等含氧化合物, 或进一步加氢、脱羧等生成芳烃等产物.

2.1 烯烃

烯烃, 特别是低碳烯烃(乙烯、丙烯和丁烯, 亦称C₂~C₄烯烃), 也是生产聚烯烃的原料. 当前烯烃主要由石脑油裂解生产. PE和PP具有与烷烃相似的结构和C_{sp³}—C_{sp³}键, 从其出发生产烯烃, 可能经由与长链烷烃裂解相似的机理. 在典型的酸催化烷烃裂解反应中, 初始步骤一般是烷烃分子在Brønsted酸位点上质子化, 形成不稳定的五配位碳正离子中间体^[13~15]. 经过C—H键裂解释放氢气后, 该中间体转化为三配位的

碳正离子中间体(图2). 经过氢转移及异构过程, 该碳正离子转化为相对稳定的碳离子, 继而再发生β-裂解生成短链的碳正离子和烯烃. 短链碳正离子继续β-裂解, 最终从催化剂表面脱附释放出烯烃, 同时恢复酸性位. 催化剂的酸强度和酸密度往往决定烷烃裂解活性和产物选择性. 相对于弱酸, 中强酸能显著降低β-裂解的活化能加速反应, 而且也有利于氢转移、异构等反应, 使烯烃转化为异构烷烃. 同时, 酸密度需要控制在一个合适范围, 过低时活性位不足导致裂解效率低, 过高又可能会促使烯烃进一步芳构化或聚合产生积炭^[16,17].

与烷烃裂解略有不同, 聚烯烃分子由于空间位阻效应, 较难直接进入分子筛微孔中与孔内酸性位接触, 故首先在分子筛外表面或孔口初步裂解, 产生低碳链的聚合物碎片, 再扩散至孔中转化^[18,19]. 而且聚烯烃裂解过程中可能产生长度和支链结构不同的碳离子和烯烃中间体. 这些中间体通过异构化和β-裂解继续转化得到不同长度和结构的烯烃产物.

2.2 芳香化合物

芳香族化合物包括苯、甲苯、二甲苯(BTX)及其衍生物, 是一类重要的基础化学品. 由不含芳香官能团

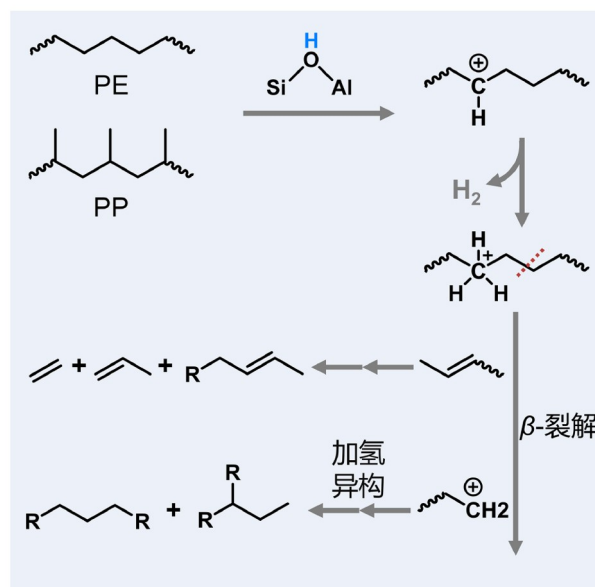


图 2 (网络版彩图)酸催化PE和PP裂解制烯烃和烷烃机理^[15]

Figure 2 (Color online) A possible mechanism for the acid-catalyzed conversion of PE and PP to olefins and alkanes ^[15].

的聚烯烃(如PE和PP)制备芳香化合物一般会经历将PE/PP裂解产生低碳烯烃中间体, 然后, 低碳烯烃在酸性位上发生低聚、环化、脱氢生成芳烃(图3)。此外, 单烯烃和共轭双烯中间体也可通过Diels-Alder反应在酸性位点上成环, 产生环烯烃中间体和芳烃产物(图3)。

从PS和PET等含有芳香基团的塑料制备芳香化合物, 一个关键步骤是裁剪连接芳香基团的C-C或C-O键。譬如, 催化断裂PS碳链C-C键可生产苯乙烯、甲苯、苯和吡啶衍生物等芳烃。研究显示, 苯乙烯的形成可能遵循两个连续 β -断裂过程, 即Brønsted酸位点进攻骨架碳, 断裂一个 C_{α} - C_{β} 键得到一个碳正离子, 接着另一个 C_{α} - C_{β} 键发生 β -断裂(图3)^[20]。若苯乙烯继续裂解或者发生加氢反应将生成苯、甲苯和乙苯等。

从PET中获得芳香化合物则需精确裁剪C-O键。

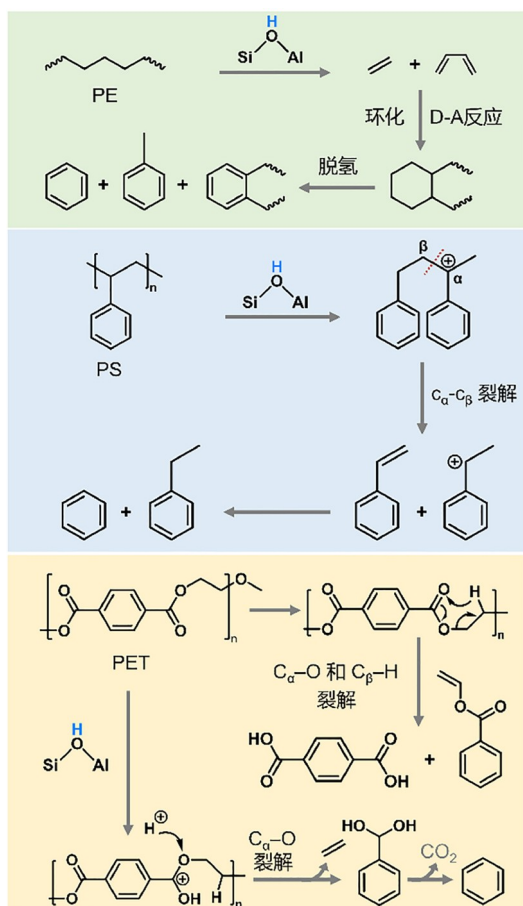


图3 (网络版彩图) PE、PS和PET转化制芳香化合物的机理^[20,27]

Figure 3 (Color online) Possible mechanisms for the transformations of PE, PS and PET into aromatics^[20,27].

譬如, 酸催化PET水解或醇解反应可用于生产对苯二甲酸和对苯二甲酸烷基酯^[21~25]。该过程遵循典型的水解或醇解机制。在无溶剂条件下, 催化裂解PET同样可以裁剪C-O键, 获得除对苯二甲酸之外的苯甲酸和苯等芳香化合物(图3)。此过程涉及环型中间产物的形成及其内部电荷转移^[21,26,27]。值得注意的是, Brønsted酸对形成对苯二甲酸的影响非常有限, 但能促进PET脱氧成苯甲酸、苯、甲苯、乙烯等(图3)。这主要归于Brønsted酸与羰基氧原子强相互作用, 促进碳正离子形成, 并导致羧基断裂产生苯自由基、乙烯和CO₂。此外, 这些中间体继续加氢、脱羰转化即可产生二醇、苯和乙烯等。

2.3 饱和烃类

碳数在C₅~C₄₀之间的烷烃包括正构烷烃、异构烷烃和环烷烃, 是液体燃料的重要组成部分。例如, 汽油燃料由C₅~C₁₁异构烷烃组成, 而柴油燃料由C₁₀~C₂₂正构烷烃组成。从C₁₅到C₅₀的高碳数烷烃通常用于制造润滑油。分子筛因孔道尺寸限制具有择形作用, 在催化裂解聚烯烃塑料时, 可制备碳数可控的烷烃。例如, Manos等^[28]以HBeta作为催化剂, 在633 K转化HDPE得到了总收率为68%的C₃~C₁₂烷烃, 而选择HUSY作为催化剂时, 烷烃收率达到73%。一般而言, 塑料催化裂解过程中, 烷烃与烯烃的生成往往相伴而生。如图2所示, 酸活化的碳正中间体发生 β -裂解, 生成一个烯烃分子和一个短链碳正离子产物。经过氢转移反应后, 该中间体转化为烷烃。通过异构化和氢转移的串联反应, 该中间体还可转化为异构烷烃。

3 分子筛结构对塑料催化转化的影响

塑料转化的产物较为丰富, 且各产物间存在一定关联, 如烷烃脱氢可以转化为烯烃, 也能脱氢环化或芳构化制芳烃, 而烯烃和芳烃经加氢也能转化为烷烃。调控分子筛酸性和孔结构往往有助于改善塑料的转化, 提高特定产物的选择性。因为分子筛的酸强度与密度决定了裂解效率和二次反应, 而孔结构和尺寸则影响传质效率, 限制中间体和反应路径, 进而调控产物的选择性。此外, 反应条件(温度、气氛、接触方式等)的选择和优化也在塑料的选择性转化过程中发挥作用。

3.1 酸性

Brønsted酸是催化裂解反应的主要活性位, 因此, 氢型MFI、FAU和BEA等分子筛被广泛用于聚烯烃塑料的转化反应^[29-34]. 与非催化裂解相比, 分子筛催化聚烯烃裂解的效率更高, 反应温度也更低^[19,35-42]. 比如, 热重研究结果显示, HDPE和LDPE这两种塑料分别在704和692 K时开始分解转化, 而引入HZSM-5后, 分解温度降低了约45 K^[36]. 相比之下, 在HDPE和LDPE中添加纯二氧化硅对降解过程没有影响, 这说明HZSM-5的酸性在塑料转化中发挥关键作用. 同样, HBeta、HY和HUSY等分子筛上也有类似现象^[29,36-38,40-43].

分子筛的促进作用主要是因其将塑料裂解从耗能的自由基机制转为酸介导的 β -裂解机制所致. 动力学研究表明, HDPE在无催化剂降解的反应能垒达 200 kJ mol^{-1} , 而在HZSM-12 (酸密度为 0.25 mmol g^{-1}) 催化剂上, 该能垒降至 150 kJ mol^{-1} ^[44]. 提高酸密度还将进一步降低反应能垒. 也就是分子筛的酸密度决定C-C键裂解速率: 酸浓度越高, 反应越快.

此外, 分子筛酸性对聚烯烃塑料裂解产物的选择性也有显著影响. 例如, Ruan等^[32,45]研究发现, HZSM-5的Si/Al比从12.5调变至750时, PE裂解产物分布发生变化(图4a). 当Si/Al比值为12.5、40和140时, HZSM-5分子筛上苯、甲苯和二甲苯等芳烃具有较高选择性(约90%). Si/Al比达到400和750后, 芳烃的生成明显受到抑制, 烯烃的选择性提高, 主要产物为 $\text{C}_5\text{--C}_{12}$ 烯烃(譬如, 2,5-二甲基环己烯和2,4-己二烯等). 低碳烷烃也同时产生. 酸性改变产物选择性的主要原因可能归于反应网络的改变. 由于芳香族化合物主要是由轻烯烃/烷烃通过环化、芳构化和/或Diels-Alder反应产生, 因此, 充足的活性位将保障这种较长的反应网络顺利进行, 从而促进芳香化合物产生. 硅铝比低的分子筛酸密度较高, 有利于聚烯烃裂化过程中烯烃/烷烃的连续转化, 对芳香族化合物具有较高的选择性.

PET聚酯塑料中的C-O键相较于聚烯烃的C-C键键能低, 在酸催化的水解或醇解反应中能选择性解离. 合理控制分子筛的酸性有助于提高反应效率. 例如, Murzin等^[29]对比了三种不同Si/Al比(25、80和200)的HZSM-5分子筛在PET水解反应中性能, 研究发现, 在443 K反应条件下, HZSM-5 (Si/Al = 200)分子筛可获得对苯二甲酸的收率超过60%. 逐步降低催化剂的Si/

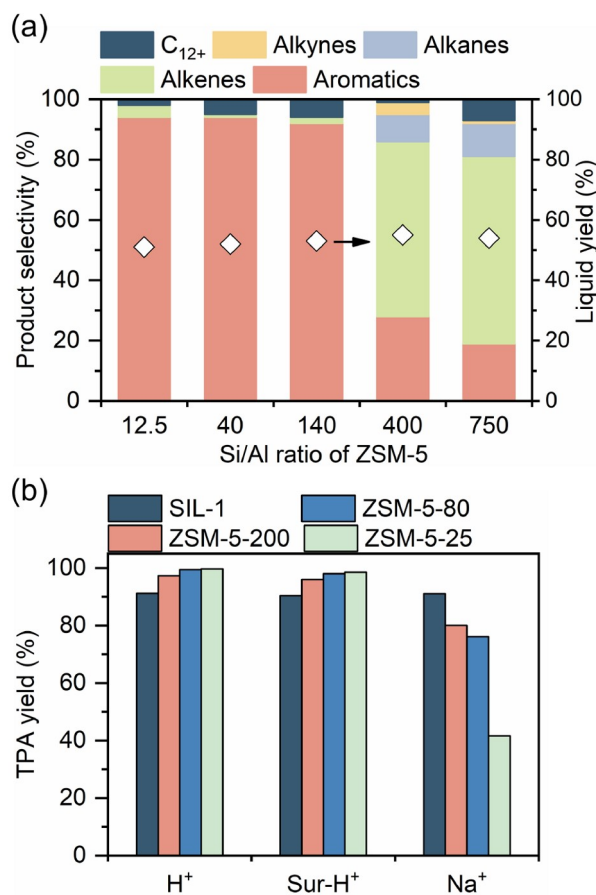


图4 (网络版彩图) (a) 不同Si/Al比的ZSM-5催化PE转化的产物分布^[32]; (b) 酸位置对ZSM-5催化PET水解制对苯二甲酸(TPA)的影响^[23]

Figure 4 (Color online) (a) Product distribution of PE conversion catalyzed by ZSM-5 zeolites with different Si/Al ratios ^[32]; (b) the effect of ZSM-5 acid locations on the hydrolysis of PET into terephthalic acid (TPA) ^[23].

Al比可以提升产物的收率, 当Si/Al为25时, 对苯二甲酸收率可达80%. 对比结果显示, 在没有任何催化剂的情况下PET基本不转化, 这表明分子筛在该水解反应中发挥了主要作用.

Kang等^[23]研究发现, HZSM-5外表面酸是催化PET水解的主要活性位. 他们利用离子交换法制备了Sur-H⁺@ZSM-5分子筛, 这些分子筛的酸主要分布于外表面. 相较同样Si/Al比的HZSM-5, Sur-H⁺@ZSM-5的总酸浓度有所降低, 但在PET水解反应中却获得与HZSM-5相当的对苯二甲酸收率(图4b). 调变不同的Si/Al比时, Sur-H⁺@ZSM-5和HZSM-5催化剂表现出相似的结果. 而且, 当质子酸被Na⁺取代后, Na⁺@ZSM-5表现

出更低的对苯二甲酸收率,这也进一步证实质子酸尤其是暴露在分子筛外表面的酸性位是催化PET水解的主要活性中心.这一现象不同于分子筛催化聚烯烃裂解反应,即内外表面酸性位都参与反应^[18,19].可能的原因是相对较低的C-O键解离能和极性溶剂可以确保较少的酸性位足以活化聚酯的C-O键,使得PET在分子筛的外表面酸性位上即可有效解聚.

无溶剂条件下,分子筛催化PET解离可生成苯、甲苯、二甲苯等芳香族化合物,但产物生成效率受到反应模式的影响.例如,HZSM-5上采用非原位反应模式,即先单独热解塑料而后以分子筛催化裂解由热解得到的产物,PET转化得到芳香烃的总收率为43.7%;而采用原位反应模式,即PET与HZSM-5混合物直接催化转化,芳香烃的总收率达到67.5%^[26].苯是芳香产物的主要组分,占比70%,而其他芳香族化合物包括甲苯、乙苯、二甲苯等.在原位反应模式下,相对较高的芳烃产率表明HZSM-5直接活化PET有利于脱羧和/或脱羰基反应,这是苯选择性生成的关键.值得注意的是,PET中灰分或杂质的存在会影响脱羧和/或脱羰基反应,导致芳烃收率明显降低(~20%)^[45].此外,酸性位上中间体的烷基化和聚合也会影响苯、甲苯和乙苯等的形成.因此,深入了解酸性催化剂在PET转化中的作用,改善芳香产物的选择性仍然必要.

3.2 孔结构

分子筛的酸性位主要分布于微孔、笼和孔道内,因而其孔结构也深刻影响着塑料的转化.具有不同孔隙结构或拓扑结构的分子筛,如MFI、FAU、BEA和MOR展现出不同催化性能.

首先,不同结构的分子筛活性存在差异.例如,Costa等^[46]比较了Si/Al比相似(10~11.5)的HZSM-5、HMOR和HFER在HDPE催化裂解反应中的性能,研究发现HZSM-5催化剂上,HDPE在573 K条件下反应1 h后完全转化(图5a).相同条件下, HMOR和HFER上,HDPE的转化率却比HZSM-5分别低66%和30% (图5a).这种区别可由孔差异解释. HMOR分子筛有两种孔道:一种是由12元环(0.65×0.7 nm)组成,另一种是由8元环(0.26×0.7 nm)组成.因第二孔道孔径小会影响反应物分子的传质,故影响转化.而HZSM-5的两个10元环相交通道(0.51×0.55 nm和0.53×0.56 nm)较HMOR的尺寸更大,传质更容易,因此活性高. HFER分子筛的孔

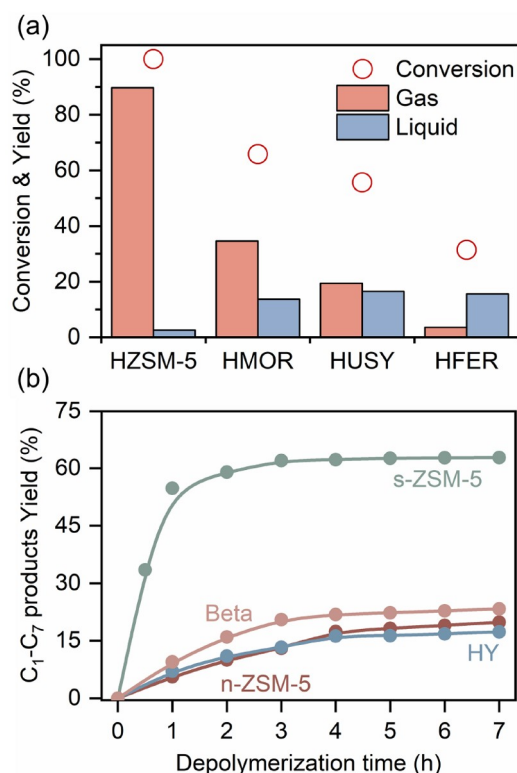


图5 (网络版彩图) (a)不同类型分子筛上HDPE的转化及产物^[46]; (b) 不同分子筛上PE在不同反应时间转化的产物收率^[62]

Figure 5 (Color online) (a) The effects of zeolite types on HDPE conversions and product yields ^[46]; (b) product yields of PE conversion at different times with the zeolites ^[62].

道尺寸(0.42×0.54 nm和0.35×0.48 nm)小于HZSM-5和HMOR, 活性低. 然而, 具有较大孔道(0.74×0.74 nm)和超笼(1.3 nm)的HUSY分子筛在HDPE裂解反应中活性却低于HZSM-5和HMOR (图5a)^[46]. 原因可能有两点: (1) 与HZSM-5和HMOR相比, HUSY的酸位较少; (2) HUSY的超笼促进了需要大空间的双分子缩合副反应, 导致积炭发生而降低活性. 如果在HY和HUSY中使用较高的反应温度(683 K), 则会提高裂解中间体的扩散速率, 从而抑制超笼中的副反应, 提高塑料的转化率^[28,47]. HBeta与HY不同, 其三维微孔结构中没有超笼, 而是由两种12元环孔道(0.56×0.56 nm和0.76×0.64 nm)组成. 因此, HBeta可避免HY或HUSY出现的空腔堵塞问题, 从而表现出相对高的塑料转化活性^[28,47,48].

此外, 研究表明不同的微孔结构使分子筛能够调节产物分布^[28,37,46,47,49~52]. 在HDPE和LDPE的转化反应

中, 具有中等微孔的分子筛HZSM-5, 倾向于生成气态烃, 而较大微孔的分子筛HUSY、HY和HBeta, 倾向于生成液态产物. 这表明中微孔分子筛上塑料分子筛C-C键断裂较多, 形成了短碳链烃. 而且HZSM-5主要生成烯烃, HY等分子筛上主要生成饱和烷烃. 原因可能在于HY较之HZSM-5有更大的孔径和超笼结构, 这为需要较大空间的双分子氢转移反应提供了更多机会, 因而会促进形成加氢饱和产物. 同时, HY的大尺寸孔道还有利于异构化, 大多数饱和产物可进一步转化为支链烷烃.

对于微孔分子筛而言, 酸位主要被限制于微孔孔道中, 这不利于大分子塑料的接触. 若有意制造具有介孔、纳米晶或多级孔结构的分子筛有望暴露更多的酸位并有利于传质过程, 从而提高塑料转化效率. 后处理法或者模板法通常被用以定向合成片状、介孔、多级孔和纳米晶分子筛并用于塑料的转化^[53~61]. 例如, Duan等^[62]研究发现, 与普通的HZSM-5相比, HZSM-5纳米片(s-ZSM-5)在553 K转化PE 7 h, C₁~C₇烃类产物的收率可以提高3.5倍. 产物中大约80.5%为高价值的低碳烯烃(C₃~C₆). 动力学研究表明, s-ZSM-5在反应初始阶段就对目标产物展现出促进作用, 而相同条件, 普通ZSM-5、HBeta、HY的目标产物收率低(图5b). Lee等^[54]合成并对比了不同尺寸的HBeta纳米晶在HDPE的催化转化中的性能. 结果显示, 粒径约为10 nm的HBeta上C₇~C₁₂烃类产物收率可达80%, 而1500 nm大尺寸的催化剂上, 产物收率仅为10%. 此外, 分子筛纳米晶颗粒会堆积形成介孔结构, 这有利于许多二次反应, 影响产物的分布. 比如, 对比商用HZSM-5(颗粒尺寸约5 μm)和纳米结构HZSM-5(NS-ZSM-5, 颗粒尺寸20~40 nm)在613 K催化PE裂解性能时, 发现NS-ZSM-5分子筛上获得C₆~C₁₂烃类产物选择性为52.9%, 而商品HZSM-5分子筛主要得到C₃~C₅烃, 选择性为68.6%^[56]. 产物分布的差异表明催化剂孔结构影响了反应过程. NS-ZSM-5分子筛具有堆积的介孔结构, 有助于PE裂解所生成的C₃~C₅烃进行二次反应, 如异构化和缩聚, 从而生成C₆~C₁₂烃.

4 金属改性分子筛

4.1 金属离子改性

将金属离子掺入分子筛微孔中或直接在其表面负

载金属氧化物, 可为催化剂提供额外的活性位点, 从而有望促进塑料转化. 离子交换法常用来将金属离子导入分子筛的微孔或孔道, 使其取代一部分Brønsted酸, 这会导致Brønsted酸性位减少, Lewis酸增加. 此外, 过量的金属离子还可能会沉积在分子筛外表面或积聚在孔道中, 缩小孔道尺寸. 这些金属离子往往作为路易斯酸位对脱氢反应表现出高活性.

目前, Zn²⁺、Ga²⁺、Ba²⁺和Ce³⁺等金属离子和氧化物被掺入HZSM-5、HBeta和HY等分子筛, 并用于塑料转化^[63~77]. 针对HDPE催化转化的研究表明, 在Zn²⁺离子改性后的ZSM-5分子筛上, 烯烃和烷烃的生成明显减少, 而芳烃收率增加^[78]. 其中, HDPE在773 K反应0.5 h后, 芳烃的总收率可从无Zn²⁺改性的30%提升至53%, 且BTX选择性达93%. 利用Zn²⁺离子修饰ZSM-11^[64,73], 或者以Ga²⁺改性ZSM-5^[63], 同样可以观测到聚烯烃塑料选择性转化为芳烃产物的现象.

芳烃形成的关键步骤是烷烃转化为烯烃和烯烃转化为芳烃, 两者都涉及脱氢反应. 传统分子筛, 如ZSM-5, 虽然也具有脱氢能力, 但是效率较低. 而引入金属离子, 比如, Zn²⁺取代分子筛中的质子, 虽会降低总的酸量, 但新引入的Zn²⁺可作为额外的Lewis酸催化烷烃脱氢生成烯烃, 不仅加速烷烃的裂解转化, 也能促进二烯烃缩合和芳构化反应, 提升芳烃的收率^[78]. 此外, 金属离子还有可能在分子筛的孔道中部分聚集, 适当减少有效孔径, 这有利于限制多芳烃形成大体积过渡态或阻止它们向外扩散, 从而抑制多芳烃的形成^[79].

在金属离子改性分子筛中引入介孔将进一步促进塑料向芳烃的转化. 有研究表明, 以NaOH对Ga-ZSM-5分子筛(DeGa-ZSM-5)进行脱硅处理后产生了丰富的颗粒间堆积介孔, 而不显著改变分子筛内原有的微孔和酸性^[65]. 与HZSM-5和Ga-ZSM-5相比, 该DeGa-ZSM-5分子筛在催化PP裂解反应中具有更高的芳烃收率, 特别是单环芳烃, 同时固体残留物的数量也明显更少(图6). 分析认为主要原因是催化剂中的介孔促进了传质过程和活性位点的快速恢复, 从而改善了塑料转化. 此外, 引入介孔后, 催化剂的微孔和酸性仍在很大程度得以保持, 这保证了催化剂对芳烃的高选择性.

4.2 金属纳米颗粒修饰

金属催化剂, 尤其是诸如Ru、Pd和Pt等贵金属, 具有优异的加氢/脱氢性能, 通常和分子筛组合后构成双

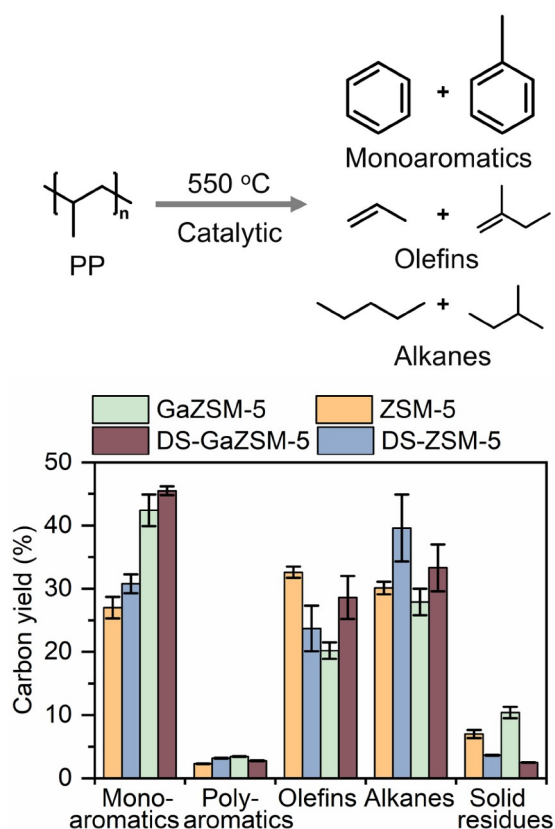


图6 (网络版彩图) 修饰后的ZSM-5催化转化PP的性能^[65]

Figure 6 (Color online) Catalytic performances of modified ZSM-5 for the conversion of PP [65].

功能催化剂, 并在塑料氢解转化中有着广泛的应用^[80-93]。一般而言, 金属主要负责C-H活化和加氢功能, 而酸性分子筛则催化裂解C-C键, 两者结合后会加速塑料的转化。此外, 微孔分子筛还可以通过择形作用调节产物分布。

鉴于不同金属解离活化氢的能力有差异, 选择功能匹配的金属和分子筛对于塑料的转化较为关键。Dyson等^[86]系统比较了Ru、Co和Ni纳米颗粒和HZSM-5组合的双功能催化剂转化PE的性能。研究发现, 金属类型对反应机理和产物分布有较大影响。无金属存在时, HZSM-5在648 K主要催化PE发生 β -裂解反应, 产物为C₃~C₄烃(图7)。将Co或Ni纳米颗粒担载到HZSM-5上后, 产物呈现双峰分布, 烃类产品分别集中在C₃~C₄和C₇~C₈范围(图7)。此时, 不饱和烃的比例由HZSM-5的7.9%±2.6%降低到Co/HZSM-5的0.5%±0.4%和Ni/HZSM-5的2.3%±0.7%。双峰型产物分布和

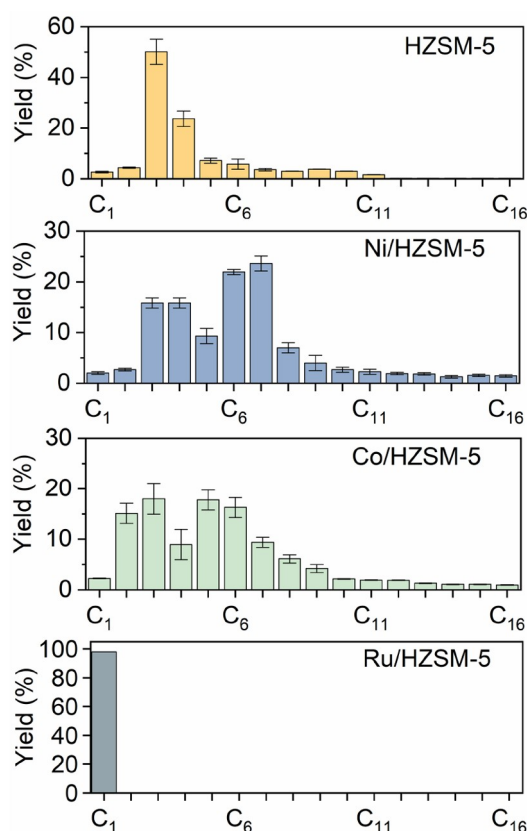


图7 (网络版彩图) 金属修饰ZSM-5催化PE转化的产物分布^[86]

Figure 7 (Color online) Product distributions of PE conversion on the metal-modified HZSM-5 [86].

较高的饱和烃产物比例暗示金属-分子筛催化剂上同时存在酸催化裂解和金属催化加氢/氢解的反应途径。将加氢活性更强的Ru负载于HZSM-5上后, 产物主要为甲烷(图7), 这表明Ru催化的氢解反应主导了塑料的转化^[86]。

Liu等^[91]将钨酸锆负载的Pt纳米颗粒(Pt/WO₃/ZrO₂)和HY (Si/Al=30)进行组合, 用于从塑料中合成液体燃料。在523 K和3 MPa H₂条件下PE转化率超过90%; 而相同条件下Pt/WO₃/ZrO₂或HY单独作为催化剂时PE转化率均不到60% (图8a), 这表明Pt/WO₃/ZrO₂和HY协同催化了塑料的解聚反应^[91]。从对比实验推测, Pt/WO₃/ZrO₂首先催化氢解PE, 产生长链的烷烃或烯烃(C_{n>13})(图8b)。这些化合物扩散到HY分子筛, 经过择形作用转化为尺寸较小的烯烃(C₅~C₁₂)。尽管Pt/WO₃/ZrO₂自身可以裂解长链的烷烃或烯烃中间体, 但其较弱的酸性和缺乏微孔特征限制了裂解效率。而

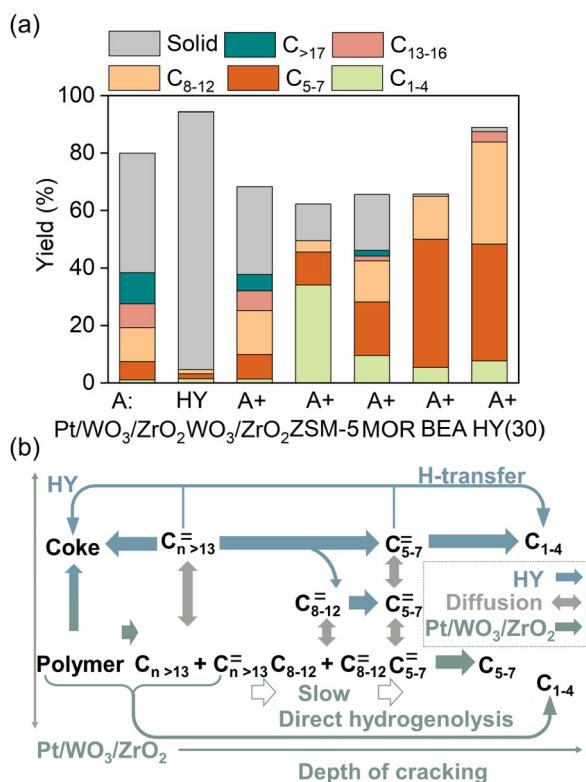


图 8 (网络版彩图) (a) 不同组合催化剂上PE转化的性能^[91]; (b) 塑料在Pt/WO₃/ZrO₂+HY组合催化剂上的反应路径^[91]

Figure 8 (Color online) (a) Catalytic performances of combined catalysts for PE conversion ^[91]; (b) a possible route for the plastic conversion with Pt/WO₃/ZrO₂+HY ^[91].

HY分子筛在温和条件下又表现出低的PE裂解活性。将Pt/WO₃/ZrO₂与HY结合, 则两者协同发挥作用可以同时提升PE转化率和C₅~C₁₂选择性。

调节分子筛的酸浓度和微孔结构可调节产物选择性。比如, 将HY的Si/Al比从80降至30, 汽油(C₅~C₁₂)的收率可从32%提高到72%, 柴油(C₉~C₂₂)的收率从27%下降到11%^[91]。这一变化可归于低Al/Si比的HY, 亦即酸浓度高的催化剂, 加速了长碳链C_{n>13}的裂解速率。当使用HZSM-5与Pt/WO₃/ZrO₂组合, PE倾向于产生C₁~C₄气态烃, 而HY或HBeta与Pt/WO₃/ZrO₂催化剂容易产生C₅~C₁₂产物(图7b)。这种产物选择性的差异与择形选择性密切相关。HZSM-5拥有较之HY和HBeta更窄的微孔, 故可以减缓反应中间体的扩散, 促进二次裂解生成小分子产物。

在惰性气氛, 贵金属与分子筛组合催化可促进聚烯烃塑料转化为芳烃产物^[94,95]。譬如, 在HZSM-5分子

筛上负载Ru纳米颗粒(Ru/HZSM-5, Ru负载量~7.4 wt%)后, HDPE在653 K转化为芳烃的收率可以从单纯HZSM-5上的24%提高到44.5%^[94]。同样, HZSM-5负载纳米Pt的催化剂(Pt/HZSM-5, Pt负载量1.4 wt%) 在773 K裂解PE, 亦能将BTX的收率提高到52%, 同时低碳烯烃(C₂~C₄)总收率从40%降为14%^[95]。当Pt的负载量增至4.6 wt%, BTX收率却降至39%, 同时C₁~C₄气体产物收率升至37%。这些结果表明, 金属Pt或Ru纳米颗粒可以促进芳烃的形成。

这与金属离子修饰分子筛相似, 即提高了脱氢关键反应。略有不同的是, 脱氢过程中产生的氢被金属纳米颗粒利用, 可参与氢解反应加速裂解反应和塑料的转化。要提升芳烃产物的选择性需适度调控金属的含量以平衡塑料解聚中的脱氢/加氢反应, 避免过度转化。

近年来, 金属改性分子筛在废塑料转化领域展现出优异的催化性能。通过将金属物种(如过渡金属离子或纳米颗粒)引入沸石骨架、孔道或担载于表面, 构建的双功能催化剂不仅显著提升了反应效率, 而且利用金属与酸催化功能的差异还可调控产物分布。然而, 高性能的金属-分子筛催化剂大部分聚焦于Pt和Ru等贵金属, 且金属负载量也较高(1~5 wt%)。因此, 研制原子级分散的金属-分子筛催化剂, 提高金属利用率和改善催化性能将是塑料资源转化领域的一个重要方向。此外, 金属和酸性位点的空间分布, 金属-载体的相互作用等对塑料转化的活性及选择性的调控仍缺少研究, 从微观尺度理解这些结构要素对进一步提高金属-分子筛的性能和稳定性仍然必要。

5 分子筛失活及抑制失活策略

塑料裂解过程中, 分子筛上产生的焦炭如覆盖酸性位或堵塞孔道后将导致催化剂失活。有研究显示, 分子筛的失活速度与酸浓度具有一定相关性^[96]。例如, 对比不同Si/Al比的HZSM-5催化剂在转化PE时的失活情况时, 结果发现HZSM-5 (Si/Al = 23)和HZSM-5 (Si/Al = 280)活性降低10%大约经历2.5~3.5 h, 而HZSM-5 (Si/Al = 50)、HZSM-5 (Si/Al = 80)和HZSM-5 (Si/Al = 150)则超过15 h^[96]。这意味着, 无论是高浓度还是低浓度的Brønsted酸性位都无法维持催化剂的活性。酸浓度过高的催化剂, 其酸性位更为紧密, 这可能会促成

焦炭前驱体,如烯烃、芳烃等快速生成并聚集,加速了催化剂积炭失活的概率.当Brønsted酸浓度过低则又可能导致大量PE未完全裂解,或者焦炭可迅速沉积在数量有限的酸位点上,阻碍后续的裂解反应,降低催化剂的寿命.因此,具有合适Brønsted酸浓度的分子筛既可以保障PE转化,同时也能控制积炭前驱体的产生或及时转移,故表现出较好的寿命.

对于孔结构不同的分子筛而言,催化剂失活也存在差异.例如,有研究对比酸性相近的几种分子筛在HDPE裂解反应中的积炭行为,发现积炭速率如下: HUSY (Si/Al = 15) > HMOR (Si/Al = 10) > HFER (Si/Al = 10) > HZSM-5 (Si/Al = 11.5)^[46].这表明微孔较大的分子筛(HUSY和HMOR)更容易积炭.原因可能为它们更易促进氢转移、芳构化和中间体聚合等需要较大空间的副反应^[97]. HZSM-5和HFER孔道相对较小,而且没有超笼结构,避免了这类反应,故积炭少.在其他分子筛HY、HBeta和SAPO的比较研究中也有类似的趋势^[47,97].

为减少分子筛积炭或失活问题,近年来,一些工程策略或合成策略被提出,比如,通过使用高流速惰性气体吹扫,迫使积炭前驱体及时转移至分子筛外部而减少焦炭的形成^[51,97].选用ZSM-5代替HY等含超笼的分子筛可减少二次反应,提高催化剂寿命.此外,合成纳米结构的分子筛强化传质过程也可有效增强催化剂抗失活能力^[62,98~102].以HZSM-5为例,当使用商品的大颗粒催化剂时,PE在553 K裂解7 h,产生约29 wt%的积炭(图9a)^[62].相同条件下,纳米片结构的HZSM-5分子筛上的碳沉积量仅为0.9 wt% (图9a).而且经历10次循环使用后,纳米片HZSM-5分子筛的结构未有变化,催化性能仍然维持,积炭量并未有显著增加^[60].与此类似,在ZSM-5中引入介孔或制备纳米晶HZSM-5同样能够缓解积炭^[98,99].值得一提的是,无纳米结构的USY分子筛,虽然可以通过高温热处理除去积炭,然而数十次回收后催化剂结晶度开始降低,酸密度也发生改变,导致其催化转化性能改变^[103].

通过添加新的活性位点调节分子筛酸性或改变反应网络也是一种减少积炭的策略^[72,74,101~105].比如,将金属(Ni和Zn)或非金属(P)元素导入分子筛,覆盖或取代部分Brønsted酸,可降低Brønsted酸催化聚合和焦炭的形成^[106].而且金属能够在还原条件下催化焦炭前驱体氢解,从而抑制积炭发生.另外,当以CO₂作为反应

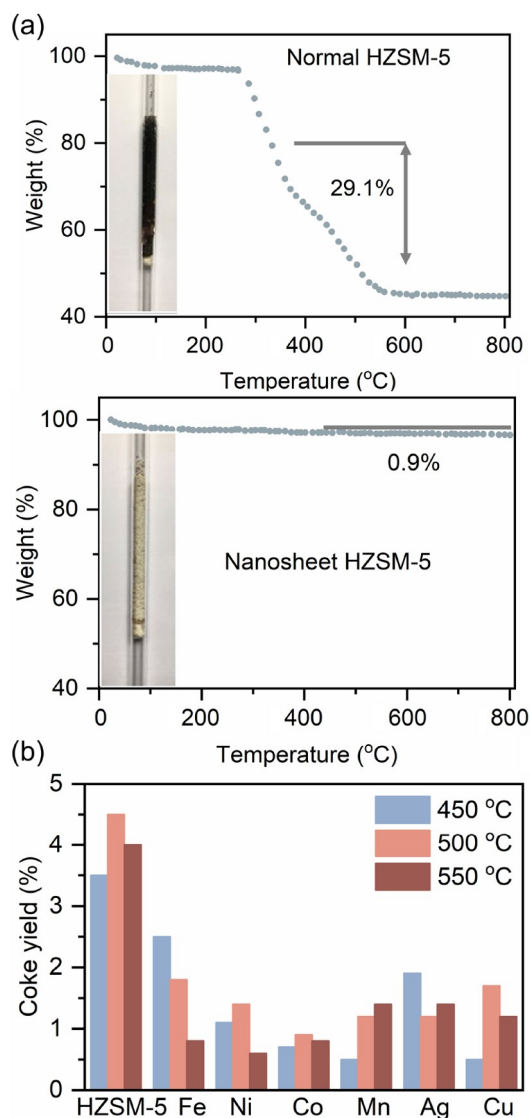


图9 (网络版彩图) (a) 不同形貌HZSM-5上积炭的热重曲线^[62]; (b) 金属修饰后的HZSM-5的积炭比较^[72]

Figure 9 (Color online) (a) TG curves of the coke on HZSM-5 with different morphologies^[62]; (b) the coke yield of HZSM-5 and metal-modified HZSM-5^[72].

气氛时,金属还能促进CO₂对积炭物种的氧化反应.研究表明,用过渡金属Ni、Co、Cu和Mn等对ZSM-5改性,能够催化碳和CO₂反应,使积炭产量降低到原来的1/2~1/3 (图9b)^[72].

6 总结与展望

分子筛具有酸性可调、孔结构有序和良好的空间

限域效应,因而在塑料转化制烯烃、芳烃和烷烃等反应中表现出独特的催化性能.改变分子筛的类型,调控酸性和酸量不仅可以调节塑料转化,也能改变产物分布.例如,选择中等微孔的HZSM-5可获得低碳烃($C_3\sim C_5$)产物,而较大微孔的HY分子筛则更易产生液态烃($C_5\sim C_{12}$)和芳烃,这与HY孔道尺寸和超笼结构促进的氢转移和芳构化等反应密切相关.通过降低HZSM-5分子筛的硅铝比增加催化剂的酸量和酸密度以促进烯烃聚合、芳构化等二次反应,同样也能获得芳烃产物.此外,介孔、多级孔、纳米晶、纳米片等纳米结构的分子筛,有助于改善传质过程促进塑料的转化,并避免焦炭前驱体的快速积累,延长催化剂的寿命.

分子筛还能作为理想的载体锚定活性金属,构成金属-分子筛双功能催化剂并发挥协同催化作用加速塑料转化,提高产物选择性.例如,通过离子交换在分子筛中引入金属位点(如 Zn^{2+} 、 Ga^{3+})增强催化剂的脱氢活性,在聚烯烃转中可以芳烃的收率提升数倍.将分子筛和贵金属(Pt、Ru等)纳米颗粒组合则能实现还原气氛下加氢裂解,催化聚烯烃解聚,提高液体燃料($C_5\sim C_{12}$)的选择性和收率,或者在惰性气氛中催化脱氢和芳构化反应,促进芳烃生成.且金属还能氢解转化焦炭前驱体,显著降低金属-分子筛催化剂上的积炭,提升催化剂寿命.

尽管以分子筛为基础的催化剂在塑料转化方面已经取得了较大的进展,然而发展高效且稳定的催化剂仍然充满了挑战性.这是由于分子筛孔道内不同的活

性位点既能促进塑料裂解,同样也可能催化聚合和芳构化等副反应,导致催化剂失活和产物选择性控制困难.深入了解分子筛框架中不同类型和位置的特定酸性位点的功能,从原子水平上合理设计分子筛具有重要意义.为此,包括原子分辨光谱和显微技术在内的先进表征方法有望识别相关的结构信息.分子筛在原位或工况条件下的表征也将有助于阐明催化过程中真正的活性位点和作用机制.

近年来,光催化和电催化因具备温和条件生成氧化还原物质或反应中间体的能力,在塑料转化中受到了广泛关注.合理利用这些可再生能源的催化方法,将它们整合到使用分子筛的热催化系统中,有望为塑料升级提供新的机会.此外,人工智能已经成为探索高效催化材料和反应的强有力工具.目前对分子筛和塑料转化的研究为机器学习提供了较好的数据支持.未来,利用人工智能发展高效的分子筛基催化剂将成为塑料升级转化的一个重要选择.

废弃塑料往往是聚烯烃、聚酯、聚酰胺、聚氯乙烯等的物理混合物.其他固体残留物,如着色剂或阻燃剂也与这些塑料废物共存,这使得直接转化废弃塑料成为一个挑战.因此,开发新的策略或多功能分子筛催化剂以实现各组分的有序转化也将是一个重要的研究方向.此外,大多数塑料转化过程中,不可避免地需要消耗额外的能源并排放碳,这将对环境产生持久的影响.因此,进行全生命周期的评估对于分析废弃塑料转化过程经济和技术的可行性也至关重要.

参考文献

- Garcia JM, Robertson ML. *Science*, 2017, 358: 870–872
- Martin J, Mondelli C, Jaydev SD, Pérez-Ramírez J. *Chem*, 2021, 7: 1487–1533
- Vollmer I, Jenks MJF, Roelands MCP, White RJ, van Harmelen T, de Wild P, van der Laan GP, Meirer F, Keurentjes JTF, Weckhuysen BM. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 15402–15423
- Mark LO, Cendejas MC, Hermans I. *ChemSusChem*, 2020, 13: 5808–5836
- Chen H, Wan K, Zhang Y, Wang Y. *ChemSusChem*, 2021, 14: 4123–4136
- Tan T, Wang W, Zhang K, Zhan Z, Deng W, Zhang Q, Wang Y. *ChemSusChem*, 2022, 15: e202200522
- Lee K, Jing Y, Wang Y, Yan N. *Nat Rev Chem*, 2022, 6: 635–652
- Zhang MQ, Wang M, Sun B, Hu C, Xiao D, Ma D. *Chem*, 2022, 8: 2912–2923
- Jehanno C, Alty JW, Roosen M, De Meester S, Dove AP, Chen EYX, Leibfarth FA, Sardon H. *Nature*, 2022, 603: 803–814
- Li Y, Yu J. *Nat Rev Mater*, 2021, 6: 1156–1174
- Serrano DP, Aguado J, Escola JM. *ACS Catal*, 2012, 2: 1924–1941
- Dong Z, Chen W, Xu K, Liu Y, Wu J, Zhang F. *ACS Catal*, 2022, 12: 14882–14901

- 13 Jentoft FC, Gates BC. *Top Catal*, 1997, 4: 1–13
- 14 Corma A, Orchillés AV. *Microporous Mesoporous Mater*, 2000, 35–36: 21–30
- 15 Yao L, Zhu J, Li S, Ma Y, Yue C. *J Therm Anal Calorim*, 2022, 147: 14257–14266
- 16 Jung JS, Park JW, Seo G. *Appl Catal A-Gen*, 2005, 288: 149–157
- 17 Zhu X, Liu S, Song Y, Xu L. *Appl Catal A-Gen*, 2005, 288: 134–142
- 18 Garforth AA, Lin YH, Sharratt PN, Dwyer J. *Appl Catal A-Gen*, 1998, 169: 331–342
- 19 Manos G, Garforth A, Dwyer J. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39: 1203–1208
- 20 Wu Y, Wang X, Kirlikovali KO, Gong X, Atilgan A, Ma K, Schweitzer NM, Gianneschi NC, Li Z, Zhang X, Farha OK. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202117528
- 21 Barnard E, Rubio Arias JJ, Thielemans W. *Green Chem*, 2021, 23: 3765–3789
- 22 Shukla SR, Palekar V, Pingale N. *J Appl Polym Sci*, 2008, 110: 501–506
- 23 Kang MJ, Yu HJ, Jegal J, Kim HS, Cha HG. *Chem Eng J*, 2020, 398: 125655
- 24 Tang S, Li F, Liu J, Guo B, Tian Z, Lv J. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10: 107927
- 25 Pereira P, Savage PE, Pester CW. *Green Chem*, 2024, 26: 1964–1974
- 26 Xue Y, Johnston P, Bai X. *Energy Convers Manage*, 2017, 142: 441–451
- 27 Kratish Y, Li J, Liu S, Gao Y, Marks TJ. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 19857–19861
- 28 Manos G, Garforth A, Dwyer J. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39: 1198–1202
- 29 Agullo J, Kumar N, Berenguer D, Kubicka D, Marcilla A, Gómez A, Salmi T, Murzin DY. *Kinet Catal*, 2007, 48: 535–540
- 30 Elordi G, Olazar M, Artetxe M, Castaño P, Bilbao J. *Appl Catal A-Gen*, 2012, 415–416: 89–95
- 31 Artetxe M, Lopez G, Amutio M, Elordi G, Bilbao J, Olazar M. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 10637–10645
- 32 Dai L, Zhou N, Lv Y, Cobb K, Chen P, Wang Y, Liu Y, Zou R, Lei H, Mohamed BA, Ruan R, Cheng Y. *Sci Total Environ*, 2022, 847: 157658
- 33 Pal SK, Prabhudesai VS, Vinu R. *J Environ Manage*, 2024, 351: 119630
- 34 Zhang Z, Chen H, Li G, Hu W, Niu B, Long D, Zhang Y. *ACS Catal*, 2024, 14: 2552–2561
- 35 López A, de Marco I, Caballero BM, Laresgoiti MF, Adrados A, Aranzabal A. *Appl Catal B-Environ*, 2011, 104: 211–219
- 36 Aguado J, Serrano DP, Miguel GS, Escola JM, Rodríguez JM. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2007, 78: 153–161
- 37 Santos BPS, Almeida DD, Marques MFV, Henriques CA. *Catal Lett*, 2019, 149: 798–812
- 38 Wang J, Jiang J, Sun Y, Zhong Z, Wang X, Xia H, Liu G, Pang S, Wang K, Li M, Xu J, Ruan R, Ragauskas AJ. *Energy Convers Manage*, 2019, 200: 112088
- 39 Klaimy S, Ciotonea C, Dhainaut J, Royer S, Casetta M, Duquesne S, Tricot G, Lamonier J. *ChemCatChem*, 2020, 12: 1109–1116
- 40 Martey S, Addison B, Wilson N, Tan B, Yu J, Dorgan JR, Sobkowicz MJ. *ChemSusChem*, 2021, 14: 4280–4290
- 41 Jiang C, Wang Y, Luong T, Robinson B, Liu W, Hu J. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10: 107492
- 42 Cocchi M, Cafiero L, De Angelis D, Falasconi MB, Piemonte V, Tuffi R, Vecchio Ciprioti S. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 3644–3656
- 43 Silva AOS, Souza MJB, Pedrosa AMG, Coriolano ACF, Fernandes Jr. VJ, Araujo AS. *Microporous Mesoporous Mater*, 2017, 244: 1–6
- 44 Zhou N, Dai L, Lyu Y, Wang Y, Li H, Cobb K, Chen P, Lei H, Ruan R. *Chem Eng J*, 2022, 440: 135836
- 45 Du S, Valla JA, Parnas RS, Bollas GM. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 2852–2860
- 46 Costa CS, Dao Thi H, Van Geem KM, Rosário Ribeiro M, Silva JM. *Sustain Energy Fuels*, 2022, 6: 3611–3625
- 47 Park JW, Kim JH, Seo G. *Polym Degrad Stab*, 2002, 76: 495–501
- 48 Wang Y, Zhang Y, Fan H, Wu P, Liu M, Li X, Yang J, Liu C, Bai P, Yan Z. *Catal Today*, 2022, 405–406: 135–143
- 49 Marcilla A, Beltrán MI, Navarro R. *Appl Catal B-Environ*, 2009, 86: 78–86
- 50 Hasan MM, Batalha N, Fraga G, Ahmed MHM, Pinard L, Konarova M, Pratt S, Laycock B. *Sustain Energy Fuels*, 2022, 6: 1587–1602
- 51 Elordi G, Olazar M, Lopez G, Castaño P, Bilbao J. *Appl Catal B-Environ*, 2011, 102: 224–231
- 52 Wong SL, Armenise S, Nyakuma BB, Bogush A, Towers S, Lee CH, Wong KY, Lee TH, Rebrov E, Muñoz M. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2023, 169: 105793
- 53 Serrano D. *Appl Catal B*, 2004, 49: 257–265
- 54 Lee YJ, Kim JH, Kim SH, Hong SB, Seo G. *Appl Catal B-Environ*, 2008, 83: 160–167
- 55 Serrano DP, Aguado J, Escola JM, Rodríguez JM, Peral A. *J Catal*, 2010, 276: 152–160

- 56 Zhang H, Ma Y, Song K, Zhang Y, Tang Y. *J Catal*, 2013, 302: 115–125
- 57 Figueiredo L, Araujo AS, Linares M, Peral Á, García RA, Serrano DP, Fernandes VJ. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2016, 117: 132–140
- 58 Duan D, Zhang Y, Li J, Huang L, Xu Z, Zhang Y, Sun W, Wang Q, Ruan R. *Fuel*, 2023, 331: 125757
- 59 Liu Y, Dai W, Zheng J, Du Y, Wang Q, Hedin N, Qin B, Li R. *Adv Sci*, 2024, 2404426
- 60 Zhou X, Han X, Qu Z, Zhang J, Zeng F, Tang Z, Chen R. *ACS Sustain Chem Eng*, 2024, 12: 6013–6022
- 61 Tan JZ, Ortega M, Miller SA, Hullfish CW, Kim H, Kim S, Hu W, Hu JZ, Lercher JA, Koel BE, Sarazen ML. *ACS Catal*, 2024, 14: 7536–7552
- 62 Duan J, Chen W, Wang C, Wang L, Liu Z, Yi X, Fang W, Wang H, Wei H, Xu S, Yang Y, Yang Q, Bao Z, Zhang Z, Ren Q, Zhou H, Qin X, Zheng A, Xiao FS. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 14269–14277
- 63 Li J, Yu Y, Li X, Wang W, Yu G, Deng S, Huang J, Wang B, Wang Y. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 172–173: 154–164
- 64 Zhou Q, Zheng L, Wang YZ, Zhao GM, Wang B. *Polym Degradation Stability*, 2009, 84: 493–497
- 65 Li X, Pang Y, Ding Z, Li J, Jiang X, Luo Y, Zhang H, Zhu F, Wang Y. *Energy Fuels*, 2021, 35: 19525–19534
- 66 Wong S, Ngadi N, Tuan Abdullah TA, Inuwa IM. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 2543–2555
- 67 Jia H, Ben H, Luo Y, Wang R. *Polymers*, 2020, 12: 705
- 68 Guo B, Liu J, Tang S, Liu Y, Tian Z, Lv J. *J Chem Tech Biotech*, 2022, 97: 1695–1704
- 69 Fu L, Xiong Q, Wang Q, Cai L, Chen Z, Zhou Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, 10: 9612–9623
- 70 Kokuryo S, Tamura K, Miyake K, Uchida Y, Mizusawa A, Kubo T, Nishiyama N. *Catal Sci Technol*, 2022, 12: 4138–4144
- 71 Miller JH, Starace AK, Ruddy DA. *ChemSusChem*, 2022, 15: e202200535
- 72 Zhou S, Li P, Pan H, Zhang Y. *Ind Eng Chem Res*, 2022, 61: 11407–11416
- 73 Ding K, Liu S, Huang Y, Liu S, Zhou N, Peng P, Wang Y, Chen P, Ruan R. *Energy Convers Manage*, 2019, 196: 1316–1325
- 74 Wang X, Wu X, Zhao M, Zhang R, Wang Z, Li Y, Zhang L, Wang X, Song S, Zhang H. *Nano Res*, 2024, 17: 5645–5650
- 75 Wu X, Wang X, Zhang L, Wang X, Song S, Zhang H. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202317594
- 76 Bozkurt OD, Toraman HE. *Langmuir*, 2024, 40: 9636–9650
- 77 Kokuryo S, Tamura K, Tsubota S, Miyake K, Uchida Y, Mizusawa A, Kubo T, Nishiyama N. *Catal Sci Technol*, 2024, 14: 3589–3595
- 78 Qian K, Tian W, Yin L, Yang Z, Tian F, Chen D. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 339: 123159
- 79 Choudhary VR, Panjala D, Banerjee S. *Appl Catal A*, 2002, 231: 243–251
- 80 Escola JM, Aguado J, Serrano DP, García A, Peral A, Briones L, Calvo R, Fernandez E. *Appl Catal B-Environ*, 2011, 106: 405–415
- 81 Yao D, Yang H, Chen H, Williams PT. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 227: 477–487
- 82 Bin Jumah A, Anbumuthu V, Tedstone AA, Garforth AA. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 20601–20609
- 83 Wei J, Zhu M, Liu B, Wang N, Liu J, Tomishige K, Liu S, Liu G. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e2023100505
- 84 Cheng L, Tian S, Liang D, Gu J, Chen R, Chen X, Yuan H, Chen Y. *Chem Eng J*, 2024, 486: 150332
- 85 Vance BC, Yuliu Z, Najmi S, Selvam E, Granite JE, Yu K, Ierapetritou MG, Vlachos DG. *Chem Eng J*, 2024, 487: 150468
- 86 Lee WT, van Muyden A, Bobbink FD, Mensi MD, Carullo JR, Dyson PJ. *Nat Commun*, 2022, 13: 4850
- 87 Fu W, Cheng YW, Xu D, Zhang Y, Wang CH. *Appl Energy*, 2024, 372: 123853
- 88 Gao L, Zhong X, Liu J, Chen J, Wang Z, Zhang Y, Wang D, Shakeri M, Zhang X, Zhang B. *ChemSusChem*, 2024, e202400598
- 89 Zhang Z, Wang J, Ge X, Wang S, Li A, Li R, Shen J, Liang X, Gan T, Han X, Zheng X, Duan X, Wang D, Jiang J, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 22836–22844
- 90 Rorrer JE, Ebrahim AM, Questell-Santiago Y, Zhu J, Troyano-Valls C, Asundi AS, Brenner AE, Bare SR, Tassone CJ, Beckham GT, Román-Leshkov Y. *ACS Catal*, 2022, 12: 13969–13979
- 91 Liu S, Kots PA, Vance BC, Danielson A, Vlachos DG. *Sci Adv*, 2021, 7: eabf8283
- 92 Li L, Luo H, Shao Z, Zhou H, Lu J, Chen J, Huang C, Zhang S, Liu X, Xia L, Li J, Wang H, Sun Y. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 1847–1854
- 93 Han X, Zhou X, Ji T, Zeng F, Deng W, Tang Z, Chen R. *EES Catal*, 2024, 2: 300–310
- 94 Wang W, Yao C, Ge X, Pu X, Yuan J, Sun W, Chen W, Feng X, Qian G, Duan X, Cao Y, Yang Z, Zhou X, Zhang J. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 14933–14940
- 95 Du J, Zeng L, Yan T, Wang C, Wang M, Luo L, Wu W, Peng Z, Li H, Zeng J. *Nat Nanotechnol*, 2023, 18: 772–779
- 96 Dai L, Zhou N, Cobb K, Chen P, Wang Y, Liu Y, Zou R, Lei H, Mohamed BA, Cheng Y, Ruan R. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 318: 121835
- 97 Castaño P, Elordi G, Olazar M, Aguayo AT, Pawelec B, Bilbao J. *Appl Catal B-Environ*, 2011, 104: 91–100

- 98 Chen Z, Monzavi M, Latifi M, Samih S, Chaouki J. *Environ Pollut*, 2022, 307: 119573
- 99 del Mar Alonso-Doncel M, Ochoa-Hernández C, Gómez-Pozuelo G, Oliveira A, González-Aguilar J, Peral Á, Sanz R, Serrano DP. *J Energy Chem*, 2023, 80: 77–88
- 100 Reiprich B, Tarach KA, Pyra K, Grzybek G, Góra-Marek K. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 6667–6679
- 101 Eschenbacher A, Varghese RJ, Delikonstantis E, Mynko O, Goodarzi F, Enemark-Rasmussen K, Oenema J, Abbas-Abadi MS, Stefanidis GD, Van Geem KM. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 309: 121251
- 102 Valizadeh B, Valizadeh S, Kim H, Choi YJ, Seo MW, Yoo KS, Lin KYA, Hussain M, Park YK. *Environ Res*, 2024, 245: 118076
- 103 Kassargy C, Awad S, Burnens G, Upreti G, Kahine K, Tazerout M. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 244: 704–708
- 104 Armenise S, Costa CS, Luing WS, Ribeiro MR, Silva JM, Onfroy T, Valentin L, Casale S, Muñoz M, Launay F. *Microporous Mesoporous Mater*, 2023, 356: 112605
- 105 Kokuryo S, Tamura K, Tsubota S, Miyake K, Uchida Y, Mizusawa A, Kubo T, Nishiyama N. *ChemCatChem*, 2023, 15: e202300461
- 106 Zhang J, Ma M, Chen Z, Zhang X, Yang H, Wang X, Feng H, Yu J, Gao S. *J Energy Institute*, 2023, 108: 101235

Advances in catalytic transformations of waste plastic resources with zeolites

Haiwei Lai¹, Dongsheng Xiang¹, Tian Tan¹, Weiping Deng^{1*}, Qinghong Zhang¹, Ye Wang^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

² Innovation Laboratory for Sciences and Technologies of Energy Materials of Fujian Province (IKKEM), Xiamen 361005, China

*Corresponding authors (email: dengwp@xmu.edu.cn; wangye@xmu.edu.cn)

Abstract: Catalytic transformations of waste plastics into value-added chemicals and liquid fuels offers a promising avenue for carbon resource recycling and mitigation of plastic pollution. Zeolites, by virtue of their tunable acidity, well-defined pore structure, and controllable topology, exhibit exceptional product selectivity in the catalytic cracking of plastics, enabling the preferential formation of hydrocarbon products such as aromatics, olefins, gasoline, and diesel. This review summarizes recent advances in the zeolite-catalyzed conversion of representative plastics, including polyethylene, polypropylene, polystyrene, and polyethylene terephthalate, with particular emphasis on the influence of zeolite acidity and pore architecture on plastic transformation and product distribution. Bi-functional catalytic systems combining zeolites and metals are also explored, and strategies for catalyst deactivation and its mitigation are discussed.

Keywords: plastic upcycling, zeolite, acid, pore structure, metal-zeolite bifunctional catalysis

doi: [10.1360/SSC-2025-0049](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0049)