

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.03.024

废塑料的热解及工业应用现状

姚璐, 朱建华, 武本成, 刘宗鹏

[中国石油大学(北京)化学工程与环境学院, 北京 102249]

摘要: 采用热解法处理废塑料可以获得高附加值产物, 具有环境效益和经济效益。分析了近几年塑料制品产量、废塑料的产生量及回收量等数据, 表明仍有大部分废塑料未能实现资源的再利用。介绍了反应器、催化剂及操作条件等对废塑料热解反应的影响, 重点综述了近年来分别以氢气、低碳烯烃气体、汽油及柴油等馏分油为主要产物时, 废塑料热解适宜的工艺方法。此外, 总结了含聚氯乙烯的混合废塑料的脱氯方法, 包括低温热处理、碱土金属脱氯、吸附脱氯及加氢预处理等。最后, 详细阐述了近些年国内外废塑料热解技术的工业应用情况。

关键词: 废塑料回收; 热解; 塑料油; 塑料油脱氯; 低碳烯烃; 氢气

中图分类号: TQ320.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)03-0174-07

Pyrolysis and industrial application of waste plastics

YAO Lu, ZHU Jianhua, WU Bencheng, LIU Zongpeng

(College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

Abstract : The treatment of waste plastics by pyrolysis can obtain high value-added products, which has both environmental and economic benefits. The data regarding the production of plastic products, the production and recycling amounts of waste plastics in recent years were analyzed, which showed that most of the waste plastics still failed to realize the reuse of resources. The effects of reactor, catalyst and operating conditions on the pyrolysis of waste plastics were introduced. The appropriate pyrolysis processes for waste plastics with hydrogen, light olefin gas, distillate oils such as gasoline and diesel as the main products in recent years were reviewed. In addition, the dechlorination methods of mixed waste plastics containing polyvinyl chloride were summarized, including low temperature heat treatment, alkaline earth metal dechlorination, adsorption dechlorination and hydrogenation pretreatment. Finally, the industrial application of waste plastics pyrolysis technology at home and abroad in recent years was described in detail.

Keywords : waste plastics recycling ; pyrolysis ; plastic oil ; dechlorination of plastic oil ; light olefin ; hydrogen

塑料由于具有轻质、便携、使用方便、成本低廉、绝缘性好、耐冲击性好及应用范围广泛等优点而被誉为20世纪最伟大的发明之一。但随着塑料产量和使用量日益增加,大量的塑料制品被废弃。随着废塑料堆积时间的增加,废塑料会逐渐变得支离破碎,对陆地及海洋生物的生存造成影响,微小的废塑料易被动物吞食并累积在身体里,最终经食物链被人类吸收,影响人类的身体健康^[1]。Kutralam-Muniasamy等^[2]的研究表明,在人体的血液、肝脏及粪便均发现有微塑料的存在。不仅如此,温室气体的排放发生在塑料生命周期的每个阶段,Shen等^[3]的研究结果表明,预计到2050年,在塑料生产、使用和废弃处理过程中温室气体的排放量将达到每年28亿t。若废塑料得不到妥善的处理,其所引起的环境污

染及对生态造成的负面影响将愈演愈烈,所以应重视废塑料的回收工作及废塑料处理技术的研发。在众多处理技术中,通过热解技术将废塑料转化为燃料油、热解气及固体碳等有用资源,可实现废塑料资源的循环利用,减少化石燃料的消耗。因此,笔者收集了近几年塑料制品产量、废塑料的产生量及回收量等数据,综述了废塑料热解及脱氯适宜的工艺方法,最后介绍了国内外废塑料热解技术的工业应用情况。

1 废塑料的产生量、回收量及处理方法

在过去的半个多世纪里,塑料产量增长了20倍,预计到2050年全球的塑料年产量将超过5亿t,将达到原油消耗量的40%^[4]。国家统计局的数据查询版块统计了塑料制品的产量,2023年塑料制品产量约为74.88 Mt。表1列出近5年我

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1906305)

通信作者: 朱建华, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为废塑料高值化利用

收稿日期: 2025-01-10

引用格式: 姚璐, 朱建华, 武本成, 等. 废塑料的热解及工业应用现状[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(3): 174-180.

YAO Lu, ZHU Jianhua, WU Bencheng, et al. Pyrolysis and industrial application of waste plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(3): 174-180.

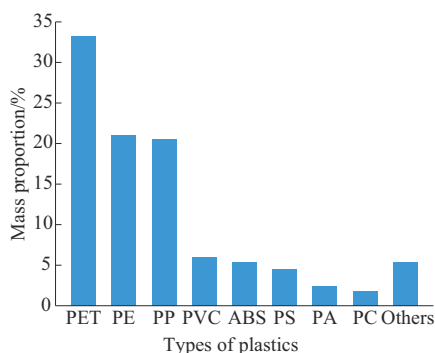
表1 2019—2023年我国塑料制品产量、废塑料量及废塑料回收情况

Tab. 1 Output of plastic products, amount of waste plastic and recycling of waste plastic in China in 2019—2023

Year	Output of plastic products/Mt	Amount of plastic waste/Mt ^[6]	Amount of recycled waste plastic/Mt ^[6]	Income of recycling of waste plastic/(CNY billion) ^[6]
2019	81.84	63.00	18.90	100.17
2020	76.03	60.00	16.00	79.00
2021	80.04	62.00	19.00	105.00
2022	77.72	63.00	18.00	105.00
2023	74.88	62.00	19.00	103.00

国的塑料制品产量、废塑料量及废塑料回收情况。有资料表明:约50%的塑料制品使用寿命只有1~2年^[5],且在人们的日常生活中更是存在大量的一次性塑料制品,因此造成塑料废弃物的数量与日俱增。

如表1所示,中国物资再生协会每年整合的关于再生资源回收的报告^[6]给出了我国废塑料的产生量及废塑料的回收量(表中塑料制品产量来源于国家统计局的数据查询版块),2023年我国产生的废塑料量约为62.00 Mt,然而废塑料的回收量不足废塑料产生量的三分之一,2023年废塑料的回收量为19.00 Mt,其回收额可达上千亿元。图1为2023年回收的废塑料中各品种塑料的质量占比,聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的回收量占比最大,约为6.30 Mt,其中4.20 Mt为废旧的PET瓶子,聚乙烯(PE)及聚丙烯(PP)的回收量占比也较高,这3种塑料是我国废塑料回收的主要组成部分。其他如聚氯乙烯(PVC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)、聚苯乙烯(PS)、聚酰胺(PA)、聚碳酸酯(PC)等塑料的回收量相对较少。

图1 2023年回收的废塑料中各品种塑料的质量占比^[6]Fig. 1 Mass proportion of various types of plastics in recycled waste plastics in 2023^[6]

塑料工业与石油化工工业息息相关,乙烯、丙烯及苯乙烯等石化产品是塑料制品的原料,在产出的原油和天然气中,约有7%的碳资源被用于合成塑料,而且随着塑料制品的产量不断增加,这个数值也在不断增加^[7]。依据废塑料的类型及用途,对废塑料进行收集、分类、清洗和再加工,可从这些碳氢化合物制品中回收能量以及石油和天然气等产品^[8]。因此,我国加大对废塑料处理处置技术研发的支持力度,开发推广提高废塑料利用率及增加其附加值的技术,进而提高废塑料资源的利用水平^[9]。

对比处理废塑料的几种方法,填埋法及焚烧法会污染土壤及大气,不利于我国的“碳中和,碳达峰”目标的实现;生物降解法耗时长、成本高,工业化利用前景及技术成熟度并不乐观;物理回收法中的分类挑选具有一定的难度,而且回收次数越多塑料的降解就越严重,新制成的材料性能可能无法满足使用要求^[10];加氢转化法、光催化裂解法、糖醇解及氨解法等化学回收方法,存在反应条件严苛、成本高、收率低等问题;而热解技术可将废塑料转化为油气产品,作为燃料及化工原料再次使用,既有环保效益又有经济效益,是一种废塑料高效回收利用的途径。

2 废塑料热解技术的研究现状

反应器是进行塑料热解反应的核心设备,利用不同类型的反应器对塑料进行热解,会对热解过程中传质传热速率、反应物与催化剂的接触效率、停留时间及热解结果产生不同的影响^[11]。固定床、流化床及锥形喷动床反应器等都是废塑料热解较常用的反应器。若利用微波辅助技术提供热源不仅能快速升高反应器的温度,还能穿透反应物使其温度分布更为均匀。等离子体技术可用于废塑料的气化过程,此技术可使加热速率高达 10^6 °C/s,且最高温度可达8 000 °C,从而使反应物瞬间发生热解反应^[12-13]。而在塑料催化裂解过程中催化剂的作用举足轻重,可改变塑料热解的路径、降低热解反应所需的活化能并缩短反应时间。催化剂的使用还可改善裂解油的组成和品质,塑料制品生产过程中使用的添加剂、废旧塑料表面的污染物及塑料制品自身含有氮、硫、氯等杂质,在催化剂作用下也可被有效脱除^[14]。常用的催化剂有沸石催化剂(分子筛)、固体酸、碱性氧化物及负载金属的活性炭催化剂等^[15]。除此之外,塑料热解反应的温度、升温速率、停留时间及压力等操作条件也会对塑料的热解产生影响。

反应温度可以在很大程度上影响塑料的热解反应,温度较低时塑料不能完全热解,改变温度可调控气体及液体产物的收率,升高温度有利于气体产物的生成。依据塑料在反应器中的停留时间及塑料升温速率的不同,可将热解反应分为慢速热解、快速热解及闪速热解。闪速热解的升温速率可达1 000 °C/min,且停留时间不超过1 s;快速热解的停留时间也较短,在几秒左右,由于停留时间较短,热解过程多为一次反应;慢速热解的升温速率在1~10 °C/min,停留时间超过30 min,较长的停留时间,有利于二次反应的发生。Singh等^[16]研究了升温速率对慢速非等温热解产物收率及组成的影响,

并考察了停留时间对快速等温热解的影响。结果表明:对于非等温过程,升温速率增大,会使热解油的密度增加,残渣量则会减少;而对于等温过程,热解油收率降低,气态烃产物增加;对于快速热解,当停留时间为10 s时,有利于生成C1~C3等分子量较小的产物。通常情况下,塑料的热解反应会在惰性气体的保护氛围中进行,Zayoud等^[17]研究了压力对PS热解产物苯乙烯及BTEX(苯、甲苯、乙苯及二甲苯)收率的影响,发现在550℃的反应温度下,绝对压力由0.1 MPa降至接近真空的0.002 MPa时,苯乙烯的收率由41.2%提高至55.9%,而BTEX的收率则由15.6%降至5.6%。在不同操作条件、反应器及催化剂的共同作用下,废塑料的主要产物可以为H₂、低碳烯烃气体、汽油及柴油等馏分油,也可以是苯、甲苯及二甲苯等芳香烃产物。

2.1 废塑料制取富氢气体

H₂是一种优质且洁净的能源,燃烧释放的热量高且不会产生任何污染环境的产物,作为高能燃料可应用于航天领域。在化工领域中,H₂可用于合成氨及甲醇等,也可通过加氢精制用于改善油品的质量,而且加氢还可以脱除油品中的S、N、Cl及重金属等有害杂质。我国对制氢技术及氢能储运技术等氢能产业的发展给予了高度重视,制定了详细的战略规划。

许多学者研究了通过废塑料热解制取H₂的方法。高温利于深度裂解产生分子量较小的产物,为获得气体产物,有学者先将废塑料通过热裂解反应生成废塑料油,之后在较高温度下将废塑料油转化为目标产物。Barbarias等^[18]选取PE、PP、PET及PS 4种不同种类的塑料,以期通过热裂解及在线重整两步反应制备富氢产物。塑料的第一步热裂解在500℃的锥形喷动床反应器中进行,而第二步在水蒸气气氛中,于700℃的流化床反应器中对热裂解挥发产物进行催化重整反应,产物主要为H₂、CO₂及CO等。聚烯烃类塑料的氢气产率在34.8%~37.3%范围内,其次是PS的氢气产率为29.1%,而PET的氢气产率明显较低,为18.2%。在催化重整反应中,水蒸气并非作为保护气氛,而是在高温条件下参与催化重整反应,为系统提供了氢源,从而提高了H₂的产量。但上述两段裂解方法得到的产物中CO₂的占比较大,不仅会增加温室气体的排放,同时塑料中的碳元素并未有效转化成油气产物,也是对碳资源的浪费。因此,对于第二步中的催化重整反应,也有学者制备不同类型的催化剂,以期能提高氢气的收率,并调控产物中CO₂的含量。

Yao等^[19]采用3种方法制备Ni/Al₂O₃催化剂,用于废塑料在800℃条件下的热裂解-水蒸气重整,溶胶-凝胶法可显著改善催化剂的孔隙度和Ni的分散性,采用该方法制备的催化剂在3种催化剂中活性最高,而在高密度聚乙烯(PE-HD)、PP及PS 3种塑料中PS的重整效果最明显,可产生最多的H₂,其产氢量约为62.26 mmol/g。对于镍基催化剂用于塑料的催化重整研究较多,也有学者开发废弃物衍生物用作催化剂,达到“以废治废”的目的。Li等^[20]分析了两段热解-催化

蒸气重整技术的优点,如每个阶段可单独控温、热解产物与催化剂可更好地接触反应、对真实废塑料较好的适用性,以及防止了污垢和塑料添加剂导致催化剂的失活和利于催化剂的回收与再利用等,同时以废旧轮胎氧化后产生的灰分为催化剂进行PE-HD的催化重整,当重整温度由800℃提高到1 000℃时,PE-HD材料的H₂产量由13.3 mmol/g提高到83.2 mmol/g,CO₂及其他碳数的烃类的含量减少,而CO的含量大幅度增加。Li等^[21]以轮胎热解后的轮胎碳为消耗性催化剂研究了PE-HD的催化重整,以期最大化地提高合成气的产量。重整温度升高至1 000℃,催化剂与塑料质量比为1:1时,产气量显著提高,塑料的H₂产量为135 mmol/g,CO产量为92 mmol/g;催化剂与塑料质量比为4:1时,塑料的H₂产量提高到211 mmol/g。

除了两步法催化重整制取H₂外,一些学者也探索了其他方法。Bhatt等^[22]采用等离子体热解反应器处理PET、PP、PE-HD及低密度聚乙烯(PE-LD)废塑料,进料流速为2.5~10 kg/h,实验在700~1 000℃范围内进行,结果表明:在等离子体热解过程中未观察到液体产物,温度升高气体产物增加而固体残渣减少,总体质量平衡误差在0.7%~5.1%范围内。1 000℃时PET、PP、PE-HD及PE-LD的固体残渣产率分别为14.9%、5%、9.8%及11.5%。气体产物主要由H₂、CO、CH₄、C₂H₂及C₂H₄组成,温度升高利于生成H₂。Zhao等^[23]在超临界水及CO₂氛围中研究了PS的气化反应,其初始反应压力可达23 MPa,随反应的进行压力增加,但终压不超30 MPa。气体产物主要为H₂、CO₂、CO、CH₄及微量的C₂H₄、C₂H₆,改变水量对碳及氢的转化率影响不大,然而在水与CO₂混合氛围中,碳的转化率由25.0%增加到47.6%,氢的转化率由100.2%增加到143.1%。CO₂的加入使得H₂、CH₄及CO₂的生成量显著增加。

2.2 废塑料制取油气产物

废塑料通过热解反应可得到烃类气体产物及液体馏分油。气体产物中包含C2~C4的低碳烯烃是重要的化工原料,是合成树脂(塑料)、纤维、橡胶及基本有机化合物的原料,同时也可应用于医药、农药、环保、涂料及染料等多个领域。我国建设了多家乙烯厂生产C₂H₄及C₃H₆来满足国内石化行业对低碳烯烃的需求,以石脑油和柴油为原料可占乙烯生产成本的70%~75%^[24]。我国对汽油、柴油等成品油的需求不言而喻,表2列出了通过废塑料热解反应制取的轻质燃料油的物理性质。由表2可见,这些燃料油与成品油性质相似,可作为调和油添加入汽油及柴油中。

Park等^[26]采用两种类型的反应器对PE进行连续两段的热解,通过热重试验确定了两段热解过程的反应温度(分别在0~300℃及653~736℃范围内),以期制备低碳烯烃气体和清洁的热解油。结果表明,C₂H₄、C₃H₆和1,3-丁二烯的总收率在30%~53%范围内,并根据自由机理分析了气体产物中C₂H₄、C₃H₆、1,3-丁二烯等低碳烯烃的生成路径,热解油的收率在15%~38%范围内,主要成分为芳烃。

表2 废塑料制取的轻质燃料油的物理性质^[25]
Tab. 2 Physical properties of light fuel oil made from waste plastics^[25]

Physical property	PE-HD		PE		PP		PP/PS	
	Gasoline	Diesel oil	Gasoline	Diesel oil	Gasoline	Diesel oil	Gasoline	Diesel oil
Viscosity(40 °C)/(mm ² ·s ⁻¹)		2.22		2.23		2.12		4.20
Density/(g·cm ⁻³)	0.758	0.821	0.706	0.811	0.745	0.819	0.783	0.833
Motor octane number	76				79		80	
Research octane number	85		88.8		86		96	
Flash point/°C		90		92		82		71
Cetane number		62		56.5		63		61

Hassibi 等^[27]研究了 PP 的热裂解,在热裂解过程中采用了配备有回流冷凝装置的半间歇式玻璃反应器。实验结果表明,回流冷凝装置的存在,会影响气体及液体产物的收率,同时也会收窄液体产物分子量的分布范围,从而提高烃类的使用价值;当使用回流装置时,C1~C4 的气体收率在 20.9%~25.8% 范围内;经气相色谱-质谱联用/火焰离子化检测器(GC-MS/FID)检测,液体中 C5~C7 的轻石脑油质量分数在 13.1%~16.7% 范围内,而 C8~C12 的重石脑油质量分数在 69.1%~87.2% 范围内。

Al-Salem 等^[28]采用固定床反应器对 PE-HD 进行热裂解生产以汽油馏分为主的热解油,获得最大油品收率的最佳温度为 550 °C,在此条件下油品收率为 70%。采用气相色谱对液体及气体产物进行分析,油品中的主要成分为 C8~C12 范围内的脂肪族碳氢化合物,其质量分数约为 96%,且芳烃含量较低,气体产物中 C2~C4 的比例较高。

Almustapha 等^[29]使用电石改性的硫化氧化锆催化剂将 PE-HD 转化为液体燃料。结果表明,改性催化剂含有新的化合物 CaZrO₃,证实硫化氧化锆(SZ)与电石(CC)之间通过 ZrO₂ 和 CaO 的烧结发生了化学作用,使液体收率显著提高;与 SZ 催化剂相比,SZ-CC 催化剂的酸性和结构特性的改变使得在 410 °C 时,液体收率由 39% 提高到 66%;并且改性的催化剂还改变了液体产物的组成,对烯烃和环烷烃化合物表现出较高的选择性。

Aisien 等^[30]在间歇反应器中用流化床催化裂化(FCC)催化剂对废弃的 PP 进行催化裂解,考察了催化剂、反应温度、催化剂与塑料的质量比等因素对催化裂解效果的影响,采用密度、倾点、闪点等指标对裂解油进行了表征。结果表明,裂解油的碳数主要分布在 C4~C17 范围内,对裂解油的组成及理化性质分析结果表明,该裂解油的性质类似于汽油和柴油馏分。

安杰等^[31]考察了改性的 ZSM-5 沸石分子筛对 PP 催化裂解生成车用燃料过程的影响。实验结果表明,经碱处理(AT)-水处理(ST)组合改性的 ZSM-5-AT-ST 具有适宜的酸性,且微孔的择型性及介孔的传质扩散性可有机结合,有效促进了芳烃的生成,抑制了中间体的进一步裂解及积碳反应的发生,从而提高了液体产物收率。液体产物中汽油馏分的收率为 62%,其中芳烃的质量分数高达 54.4%,异构烷烃的质量分数为 14.5%,烯烃的质量分数为 17.3%,研究法辛烷值

超过 96。虽然获得的汽油辛烷值较高,但其中的芳烃含量超过我国对汽油的标准要求,此汽油馏分可用作优质高辛烷值汽油的调和组分。

Xu 等^[32]使用 FCC 平衡催化剂对废塑料进行催化裂解研究,通过 HNO₃ 处理和六氟硅酸铵扩孔法对废 FCC 催化剂进行活化,提高其外表面积和介孔体积,增强了反应物及产物在催化剂孔道内的扩散,提高低碳烯烃及轻质燃料油的收率。与废催化剂相比,活化催化剂对轻烯烃的选择性提高了 5.79%~19.49%,对轻质燃料油的收率提高了 21.67%~29.76%。

芳烃可提高汽油的辛烷值,但国六汽油标准对芳烃含量及苯含量都有明确的要求,国六阶段将芳烃的体积分数降至 35%,对苯含量(体积分数)的要求也进一步严格降至 0.8%。苯在汽油中虽然受到严格的限制,然而 BTEX 是重要的化工原料。一些学者以芳烃为主要产物,研究废塑料裂解产物在不同类型催化剂的作用下对芳烃的选择性。

Sun 等^[33]采用 H₃PO₄-活性炭(P-AC)为催化剂研究 PE 的催化裂解反应,其产物裂解油中的主要成分为烷烃、烯烃和芳烃。通过 H₃PO₄ 的浸渍,催化剂的碳表面会形成含磷官能团,随 H₃PO₄ 的质量比例增大,催化剂的酸性增强,液体油品的收率升高,同时也加速了异构化产物向芳构化产物的转化。因此,油品中碳数在 7~10 之间的烷基苯及烯基苯质量分数可高达 30.0%。

Zhang 等^[34]以自制的活性炭为催化剂,利用简易的管式反应器研究了 PE-LD 催化裂解制备航空燃料及富氢气体的过程,并对比了 6 种商用活性炭。在得到的航空燃料中,烷烃和芳烃质量分数分别为 71.28% 和 28.2%,其中活性炭的酸性强弱可改变裂解产物的组成,酸性弱的活性炭有利于烷烃的生成,而酸性强的活性炭利于生成芳烃。

Tian 等^[35]采用不同酸度和孔结构的催化剂,包括沸石分子筛 HZSM-5, H β , HY 和介孔材料 MCM-41 4 种催化剂,研究其对 PE-LD 热解动力学参数、裂解产物分布的影响,并分析了 PE-LD 的催化裂解机理。对比 4 种催化剂,不同的孔结构和酸位浓度是导致不同催化效果的主要原因。其中使用 HZSM-5 催化剂的裂解产物分布最为集中,单环芳烃的收率最高,裂解反应主要发生在催化剂的孔隙中;而 MCM-41 的孔径较大,酸性位点的浓度低,则更利于生成烯烃类产物;此外, HY 可最大程度地降低 PE-LD 裂解反应所需的温度和活

化能。综合考虑以生产单环芳烃为目标,HZSM-5是其中最合适的催化剂。

Wong等^[36]使用MFI型HZSM-5与FCC催化剂进行对比,对PE-HD、PE-LD及PP在固定床反应器中的热裂解及催化裂解进行了探索性研究。实验结果表明,热裂解条件下聚合物的裂解程度有限,加入催化剂后裂解程度得到显著改善,除提高了气体及液体收率外,HZSM-5使液体油中的芳烃产量升高,而FCC催化剂则提高了产物中烯烃的含量。

3 塑料油中有害元素的脱除

消费后的塑料垃圾会受到大量有机和无机杂质的污染,如重金属、卤素及各种液体物质^[37]。除受污染外,PVC中含有大量的Cl原子,PET中含有O原子,且塑料中的各种添加剂也会带有S、N及Cl等杂质。在废塑料的回收处理中,表面脏污可洗涤干净,但混合塑料中不可避免地会混有PVC塑料,掺杂PVC或受污染的废塑料经热解过程可将Cl元素以有机氯和无机氯的形式引入反应器及热解产物中。热解反应过程中Cl及S元素会形成无机的酸性气体,一旦与水相遇,则会严重腐蚀反应设备。若塑料油中含有氯化物,则其燃烧过程会产生二噁英等剧毒污染物,不适宜直接作为燃料及燃料油的调和组分。且即使是微量的S及Cl元素也会导致下游各化工单元的催化剂中毒,因而石化工业对S及Cl的含量要求不超过10 μg/g^[38]。废塑料中含有的杂质可经过预处理及后续的吸附或加氢等方法脱除。

韩斌^[39]采用热重分析-傅里叶变换红外光谱联用(TG-FTIR)对PVC热解过程及逸出气体进行检测,通过对FTIR谱图的分析结果可知:PVC的热解分为两个阶段,第一阶段释放出HCl和苯,第二阶段多烯烃链的断裂发生在380~560℃范围内。HCl和苯释放的温度范围为210~325℃,且在240℃以下的释放速度较快。PVC中绝大部分的Cl在较低温度下以HCl的形式释放,因此有学者采用了在较低温度下先将Cl杂质脱除的方法。Park等^[40]对含质量分数3% PVC的混合塑料进行裂解反应,使用螺旋反应器在300℃对原料进行10 min的脱氯预处理,产生的含有HCl的蒸气经过冷却分离系统,脱氯后的固体则进入流化床继续反应,最后产物经过CaO热过滤器再次脱氯。预处理过程可使产物油中总氯含量由3 685 μg/g降低至464 μg/g,在预处理与CaO热过滤器共同作用下,产物油中总氯含量可降低至11 μg/g。Jeon等^[41]针对塑料油中的有机氯和无机氯提出低温脱氯方法,可作为加氢脱氯的预处理工艺,以期提高加氢处理的效率。采用过渡金属基ZSM-5在120~160℃范围内脱除有机氯,其中Mn基、Fe基和Ni基催化剂在140℃以上,可使1-氯辛烷的氯去除率分别为99.6%、97.8%和98.9%。将油品与碱性溶液混合脱除无机氯,在低于40℃时可使氯浓度降低70%。Romero等^[42]采用Na-沸石(4A、13X及Y)研究塑料热解油在工艺温和的操作条件下的吸附脱氯过程,其中13X型的脱氯剂在150~180℃可使热解油的氯含量由421 μg/g降至45 μg/g,在此条件下没有观察到脱氯剂对原料的热裂解

及催化裂解效应。采用吸附脱氯剂去除油品中的氯化物,需要考虑脱氯剂的氯容,此方法适宜脱除氯含量较低的油品。

塑料油加氢处理可使不饱和烃加氢,同时脱除S、Cl、N、O及金属等杂质,是一种能够有效提高油品质量的方法,然而氯也会导致加氢催化剂失活。Hao等^[43]研究了塑料油在加氢处理过程中镍基催化剂的失活机理,发现氯化物生成的HCl可与活性金属镍反应使镍颗粒烧结,还会影响催化剂的加氢脱硫活性,且高浓度的HCl使得铵盐结晶温度由210℃升高到294℃,铵盐结晶会破坏催化剂的结构,造成催化剂的快速失活。因此作者提出了在加氢精制处理废塑料油前应先进行加氢预处理的观点,将废塑料裂解油与氢气混合后,通过加氢保护剂、加氢脱金属剂及加氢脱氯催化剂,再通过碱土金属脱氯剂,在较温和的条件下,使废塑料油的氯含量由3 020 mg/L减小到9.6 mg/L,硫含量由1 640 mg/L减小到951.7 mg/L,同时Ca、Fe及Si的含量小于0.1 μg/g。

由此可知,含有PVC的废塑料可与CaO等脱氯剂进行混合,先在低温下热解,释放HCl去除大部分的氯,之后在适宜温度下热解使其产物流经碱土金属脱氯剂或吸附脱氯剂脱除剩余氯化物,使初产物的氯含量合格后,最后进行后续的加氢精制或催化重整,以提高塑料油的品质。

4 工业应用

欧美对于废塑料的热解及气化技术的研究较为领先,对于混合废塑料的热解已经实现了小规模工业应用,以油品及蜡为主要产品^[44]。英国Mura Technology公司的水热回收工艺(Hydro-PRT[®])使用超临界水将废塑料转化为碳氢化合物产品,然后用于制造新的塑料,通过此法处理每吨废塑料可减少1.8 t二氧化碳当量,其位于提赛德威尔顿国际科技园的站点于2024年运营,每年可减少4万t的二氧化碳当量^[45]。英国Plastic Energy公司采用其专利热厌氧转化(TAC)工艺处理废塑料,第一步通过加热使废塑料变成熔体,之后用泵送至反应器后生成油气产物及固体碳,油气产物经过滤、分离及冷凝等步骤,可将合成油作为新塑料的原料,而合成的气体可用于为反应器供热^[46]。从相关公司网站上了解到,Plastic Energy公司在西班牙阿尔梅里亚和塞维利亚的工厂分别于2016及2017年开始运营,2021年该公司与沙特Basic公司合资在荷兰格林建设一座每年2万t处理量的回收工厂,之后与Total Energies公司合资在法国Grandpuits的基地建造一座每年1.5万t处理量的回收工厂;美国的Nexus Circular公司于2008年成立,该公司与壳牌、雪佛龙菲利普斯化学公司、布拉斯科公司和利安德巴塞尔公司签订了多年承购协议;2021年1月,Cox Enterprises额外投资1.5亿美元,以促进Nexus产能的快速扩展,其中包括扩建佐治亚州亚特兰大的工厂和在东南部建设第二个工厂。除了通过热解将废塑料转化为液体燃料之外,也有一些公司将废塑料通过热解回收原聚合物的单体。英国的Recycling Technologies公司针对废塑料开发了流化床热解系统,依托此系统将在英国的Swindon建设PS热裂解回收苯乙烯的示范项目,通过热

解系统的4个模块可以在收集苯乙烯产物的同时,将热解产生的轻质烃类气体燃烧为热解反应器供热^[47]。从日本微波化学株式会社网站了解到,该公司利用微波工艺开发了塑料的化学回收方法,相比传统供热系统可节约50%,2021年完成了每日1 t处理能力的试验,可将PP及PS废塑料回收成原料单体。

我国的废塑料油化技术起步相对较晚,20世纪90年代曾陆续建成了一些作坊形式的废塑料炼油厂,对废塑料的热解进行了积极的探索,因缺乏先进的废塑料高值化回收技术,存在环境污染严重及安全隐患等问题,且其产物油远达不到质量标准,最终没能实现工业级的应用而纷纷停产。

2014年,深圳绿色环保科技有限公司自主研发的废塑料热解工艺,废塑料的处理量达2.5万 t/a,可将废塑料转化为2万 t的汽油及柴油产品,且其油品质量满足相应的国家标准^[48]。

浙江科茂环境科技有限公司于2021年已建成年处理量为4万 t的废塑料化学回收工厂。废塑料通过回收分选后,经热解先转化为C5~C22的烃类热解油,密度为0.75~0.8 g/cm³。此热解油通过加氢、吸附等方法使得其中N, S, Si, Cl及重金属满足下游石化企业的进料要求后,再进入催化裂解及蒸汽裂解等装置转化为C₂H₄及C₃H₆等气体产物,既可作为产品,又可进行聚合反应制取原生品质的PE, PP及其他低碳材料,实现废塑料到热解油再到烯烃气体最后到新塑料材料的化学循环^[49]。

近三年,霍尼韦尔先后与中国天盈股份、天津渤海化工及内蒙古久泰新材料科技股份有限公司开展合作,建设大型的废塑料回收工厂共同推动Upcycle工艺,采用行业内领先的分子转化、热解及污染物管理等技术,将混合废塑料转化成优质再生聚合物原料(RPF),此合作项目扩展了可回收塑料的种类,实现了塑料到RPF再到塑料的闭环^[50]。

惠城环保建成100 t/a的中试装置,采用循环流化床对混合的废塑料进行深度的催化裂解,实现了14个月的稳定运行,裂解产物焦炭可满足整个装置的热量需求,因而不需要再额外提供能源的补充。在此中试装置稳定运行成功的基础上,惠城环保投资11.99亿元拟在揭阳市建设首套20万 t/a的混合废塑料裂解的示范性项目,其产物包含C₂H₄, C₃H₆及C₄H₈等低碳烯烃,还包括混合芳烃等化工原料^[51]。

中石化石油化工研究院研发了废塑料的连续热解技术,依据废塑料中PVC含量的高低设置了两条预处理路线,针对PVC含量较高的废塑料,将其经过复合脱氯及热溶解脱硅技术去除杂质,之后采用废塑料液化技术将原料液化使其可连续进料,进而热解生成馏分油,以馏分油为原料进行深加工,通过加氢转化、蒸汽裂解及催化裂解等步骤得到C₂H₄, C₃H₆和苯、甲苯、二甲苯及可再生燃料等化工原料。依托此技术,中石化拟在塔河炼化建设万吨级废塑料的连续热裂解示范项目^[52]。

依据目前我国每年六千多万吨的废塑料产生量,可知我

国废塑料热解技术的工业化规模仍无法满足废塑料的处理需求,需进一步完善废塑料的处理技术扩大工业化规模,从而提高废塑料的处理量及利用率。

5 结语

废塑料热解技术是一种经济且高效的废塑料处理方法,可将废塑料转化为氢气、低碳烯烃气体产物、汽油及柴油等馏分油。笔者详细综述了废塑料的热解技术研究现状,总结废塑料热解过程应采取的脱氯方法,并描述了近些年废塑料热解的工业应用情况。基于此得出以下结论及建议。

(1)反应器可改变传质传热速率、反应物与催化剂的接触效率及停留时间等,对催化剂的孔道结构及酸性等进行调控,皆可影响废塑料的裂解效果。较快的升温速率及短停留时间可减少废塑料热解过程中二次反应的发生,而较高的反应温度可促进废塑料的热解,利于小分子量产物的生成。

(2)通过对FCC平衡催化剂的改质处理,利用废催化剂将废塑料催化转化为高附加值的油气产物,可达到“以废治废”的目的,进一步提高废塑料热解技术的经济性。因而,可考虑研究多种类型的废催化剂的活化方法,考察其对裂解过程的影响。

(3)废塑料油中含有的BTEx是一种重要的化工原料,酸性较强的催化剂利于芳烃产物的生成,例如HZSM-5催化剂对芳烃具有较高的选择性。

(4)含有PVC的废塑料可与CaO等脱氯剂进行混合,先在低温下热解,释放HCl去除大部分的氯,之后在适宜温度下热解使其产物流经碱土金属脱氯剂或吸附脱氯剂脱除剩余氯化物,满足下游工艺对氯元素含量的要求,最后进行后续的加氢精制或催化重整,以提高塑料油的品质。

(5)废塑料油中除含有Cl杂质外,还含有N, S, O及Si等杂质,需开发综合性的脱杂质技术,以满足下游加工处理的要求。

参考文献

- [1] JAMBECK J R, et al. Science, 2015, 347(6 223):768–771.
- [2] KUTRALAM-MUNIASAMY G, et al. Science of the Total Environment, 2023, 856. DOI:10.1016/j.scitotenv.2022.159164.
- [3] SHEN M C, et al. Journal of Cleaner Production, 2020, 254. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120138.
- [4] SARDON H, et al. Science, 2018, 360(6 387):380–381.
- [5] AL-SALEM S M, et al. Progress in Energy & Combustion Science, 2010, 36(1):103–129.
- [6] 中国物资再生协会再生塑料分会. 中国再生资源回收行业发展报告(2024) [EB/OL]. (2024-07-15) [2024-11-21]. http://www.chinacpra.org/files_list.php?rid=78&cid=3. Plastic Recycling Association of CRR. China renewable resources recycling industry development report(2024) [EB/OL]. (2024-07-15) [2024-11-21]. http://www.chinacpra.org/files_list.php?rid=78&cid=3.
- [7] HOPEWELL J, et al. Philosophical Transactions of the Royal Society B:Biological Sciences, 2009, 364(1 526):2 115–2 126.
- [8] KAMINSKY W. Fuel Communications, 2021, 8. DOI: 10.1016/j.

- jfuco.2021.100023.
- [9] 赵娜娜,等. 中国生态文明,2020,40(4):73-75.
ZHAO Nana, et al. Ecological Civilization in China, 2020, 40(4): 73-75.
- [10] SAIKRISHNAN S, et al. Polymer Degradation and Stability, 2020, 182. DOI:10.1016/j.polydegradstab.2020.109390.
- [11] KASAR P, et al. Journal of Cleaner Production, 2020, 265. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121639.
- [12] GUDDETI R R, et al. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2000, 20:37-64.
- [13] GUDDETI R R, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(5):1 171-1 176.
- [14] MISKOLCZI N, et al. Bioresource Technology, 2013, 144: 370-379.
- [15] STELMACHOWSKI M. Energy Conversion and Management, 2010, 51 (10):2 016-2 024.
- [16] SINGH R K, et al. Journal of the Energy Institute, 2019, 92(6): 1 647-1 657.
- [17] ZAYOUD A, et al. Waste Management, 2022, 139:85-95.
- [18] BARBARIAS I, et al. Energy Conversion and Management, 2018, 156:575-584.
- [19] YAO D G, et al. Applied Catalysis B:Environmental, 2018, 239: 565-577.
- [20] LI Y K, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2024, 177. DOI:10.1016/j.jaap.2024.106374.
- [21] LI Y K, et al. Chemical Engineering Journal. 2023, 467. DOI: 10.1016/j.cej.2023.143427.
- [22] BHATT K P, et al. Journal of Environmental Management, 2024, 356. DOI:10.1016/j.jenvman.2024.120446.
- [23] ZHAO S Y, et al. Journal of Hazardous Materials, 2022, 421. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126763.
- [24] 王建明. 化工进展, 2011, 30(5):911-917.
WANG Jianming. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(5):911-917.
- [25] 许强. 催化裂解废塑料液化液的高值化利用研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2024.
XU Qiang. Study on high-value utilization of waste plastic liquefaction oil by catalytic pyrolysis[D]. Beijing: China University of Petroleum, Beijing, 2024.
- [26] PARK K B, et al. Energy, 2019, 166:343-351.
- [27] HASSIBI N, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2023, 169. DOI:10.1016/j.jaap.2022.105826.
- [28] AL-SALEM S M. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 127:171-179.
- [29] ALMUSTAPHA M N, et al. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(1):55-65.
- [30] AISIEN E T, et al. Environmental Technology & Innovation, 2021, 22. DOI:10.1016/j.eti.2021.101455.
- [31] 安杰,等. 化工进展, 2012(S1):448-452.
AN Jie, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012 (S1):448-452.
- [32] XU Q, et al. Journal of the Energy Institute, 2024, 113. DOI: 10.1016/j.joei.2024.101556.
- [33] SUN K, et al. Energy & Fuels, 2018, 32(9):9 772-9 781.
- [34] ZHANG Y Y, et al. Applied Energy, 2019, 251. DOI: 10.1016/j.apenergy.2019.113337.
- [35] TIAN X J, et al. Journal of Cleaner Production, 2022, 358. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.131989.
- [36] WONG S L, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2023, 169. DOI:10.1016/j.jaap.2022.105793.
- [37] BHASKAR T, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, 70(2):579-587.
- [38] ANUAR SHARUDDIN S D, et al. Energy Conversion and Management, 2016, 115:308-326.
- [39] 韩斌. 聚氯乙烯等塑料废弃物热解特性及动力学研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
HAN Bin. Study on pyrolysis characteristics and kinetics of poly (vinyl chloride) and other plastics wastes[D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.
- [40] PARK K B, et al. Energy, 2022, 244. DOI: 10.1016/j.energy.2021.122583.
- [41] JEON W J, et al. Fuel, 2025, 381. DOI:10.1016/j.fuel.2024.133286.
- [42] ROMERO A, et al. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(3). DOI:10.1016/j.jece.2024.112638.
- [43] HAO Q Q, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2022, 168. DOI:10.1016/j.jaap.2022.105789.
- [44] 王红秋,等. 塑料工业, 2022, 50(6):38-42.
WANG Hongqiu, et al. China Plastics Industry, 2022, 50(6): 38-42.
- [45] 孟佳,等. 中国塑料, 2024, 38(12):90-96.
MENG Jia, et al. China Plastics, 2024, 38(12):90-96.
- [46] 张晓佳,等. 山东化工, 2023, 52(4):86-88.
ZHANG Xiaojia, et al. Shandong Chemical Industry, 2023, 52(4): 86-88.
- [47] 王冠宇. 塑料固废热解特性及协同转化研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2023.
WANG Guanyu. Study on the pyrolysis characteristics and synergistic conversion of plastic solid waste[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2023.
- [48] 郝清泉. 废塑料裂解油加氢精制技术研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2023.
HAO Qingquan. Study on hydrotreating technology of waste plastic pyrolysis oil[D]. Beijing: China University of Petroleum, Beijing, 2023.
- [49] 谢雯,等. 能源环境保护, 2023, 37(3):98-108.
XIE Wen, et al. Energy Environment Protection, 2023, 37(3): 98-108.
- [50] 郭新宇. 现代化工, 2022, 42(8):182-182.
GUO Xinyu. Modern Chemical Industry, 2022, 42(8):182-182.
- [51] 赵彤阳,等. 化学工业, 2024, 42(3):4-16.
ZHAO Tongyang, et al. Chemical Industry, 2024, 42(3):4-16.
- [52] 黄丽敏,等. 石油石化绿色低碳, 2024, 9(5):21-29.
HUANG Limin, et al. Green Petroleum & Petrochemicals, 2024, 9 (5):21-29.