

丁腈固体釜残催化热裂解降氮研究

曹妍¹, 夏小秋², 毛林韩¹, 蔡苗苗¹, 杜金泽^{1*}

(1. 天津大学浙江研究院, 浙江宁波 315000; 2. 温州海关综合技术服务中心, 浙江温州 325000)

摘要: 目前采用焚烧方法处理丁腈固体釜残会排放温室气体, 与“双碳”政策相悖。以 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 和 CaO 作为催化剂, 将丁腈固体釜残催化热裂解成低氮燃料油, 研究了不同条件下所产生的油、残渣、不凝气三相比例。采用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、核磁共振 (NMR) 以及总氮含量测试对热解油性质进行表征, 并采用扫描电子显微镜 (SEM) 对残渣进行形貌分析。结果表明, Fe_2O_3 作为催化剂获得的热解油产率 (64.59%) 最高; 且所获热解油的氮含量从未加催化剂时的 7.492% 降至 2.560%。该工艺为工业含氮固废低碳资源化提供了新思路。

关键词: 丁腈釜残; 资源化; 催化热裂解; 廉价催化剂; 低氮燃油

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S2-0253-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.045

Study on catalytic pyrolysis of solid residues from nitrile rubber kettle to reduce nitrogen content

CAO Yan¹, XIA Xiao-qiu², MAO Lin-han¹, CAI Miao-miao¹, DU Jin-ze^{1*}

(1. Zhejiang Institute of Tianjin University, Ningbo 315000, China;

2. Wenzhou Customs Comprehensive Technical Service Center, Wenzhou 325000, China)

Abstract: At present, greenhouse gases will discharge when the incineration method is used to treat with solid residues from nitrile rubber kettle, which is contrary to the carbon neutrality policy. This study uses Fe_2O_3 , Al_2O_3 , and CaO , respectively as the catalyst to catalyze the pyrolysis of solid residues from nitrile rubber kettle into fuel oil with low nitrogen content. The proportions of oil, residue, and non condensable gas produced under different conditions are studied. FT-IR, NMR, and total nitrogen content testing are employed to characterize the properties of pyrolysis oil, and SEM is utilized to analyze the morphology of the pyrolysis residue. It is found that Fe_2O_3 as a catalyst results in the highest pyrolysis oil yield (64.59%), making the nitrogen content of the obtained pyrolysis oil decrease from 7.492% without catalyst to 2.560%. This process provides a new idea for the low-carbon re-utilization of industrial nitrogen-containing solid waste.

Key words: residue in nitrile rubber kettle; re-utilization; catalytic pyrolysis; cheap catalysts; fuel oil with low content of nitrogen

丁腈橡胶类固废的资源化处理已成为当前面临的严峻挑战。一般来说, 固废的处理都是通过焚烧、填埋以及固化处理来完成的, 这些方法会产生有毒气体以及污染地下水^[1-2]。例如焚烧处理丁腈类橡胶时可能会排放芳香类、含氮类有毒小分子, 污染土壤、大气和水源。热解作为一种有效的处理固体废物的方法, 不仅可以减少固废的体积, 还可以生产出高附加值的产物: 固体残渣可以作为建筑材料使用, 热解油可用于航船燃料或者发电燃料, 不凝气体则可通过内燃机回收热能。然而, 丁腈橡胶热解油在作为机动燃料使用时的弊端明显, 其氮含量较高 (约 8%), 在作为机动燃料使用时, 氮元素会转化为氮氧化物, 对三元催化剂等除氮设备造成过大压力, 直接将其排放则会产生大气污染^[3]。

催化热裂解已经被证明是一种可以有效改善热

裂解产物的转化技术。引入催化剂可以有效调控热裂解形成的液相、固相和气相的分配比例, 同时可以达到降低热解油中氮含量的目的^[4]。Wei 等^[5] 选用了苯丙氨酸 (Phe)、脯氨酸 (Pro)、亮氨酸 (Leu) 和天冬氨酸 (Asp) 4 种不同结构的氨基酸, 并将其应用于催化热裂解污水污泥, 实验过程中产生了大量的芳烃, 同时消除了有机氮和有机氧物种。Chen 等^[6] 探讨了粘土矿物 (凹陷棒石、蒙脱石和高岭土) 在调节氮转化中的作用, 发现粘土矿物可以催化生物油中含氮大分子的裂解, 使生物油中的氮含量从 28.70% 降低到 6.23%, 实现生物油的反硝化作用。Liu 等^[7] 引入了铁基催化剂对玉米秸秆进行了热解, 改变了 NO_x 的形成途径, 从而控制了其的产量。在丁腈类物质的催化热裂解生产燃料油方面, 目前虽然有部分研究探究了丁腈类物质的热解规律, 并

收稿日期: 2025-03-19; 修回日期: 2025-07-28

基金项目: 宁波市绿色石化碳减排技术与装备重点实验室开放基金项目 (ZITJU2024-ZYDK019); 宁波市自然科学基金项目 (ZITJU2023-ZSC001)

作者简介: 曹妍 (1999-), 女, 硕士, 研究助理, 研究方向为船舶含油废水的净化, caoyan0503@163.com; 杜金泽 (1991-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为精馏釜残高温碳化转化研究, 通讯联系人, tjdujinze@hotmail.com。

致力于提升燃料油产量,但该类燃料油中氮元素含量过高的问题尚未得到有效解决。因此,从低碳、环保、经济的角度出发,有必要研究催化裂解工艺以实现燃料油中氮元素的减量化。

本研究聚焦于采用廉价无机催化剂(Fe_2O_3 、 Al_2O_3 以及 CaO)对丁腈固体釜残(NBR)进行催化热裂解,旨在调节热解 3 相产物分配比,改变热裂解燃料油组分,并实现降低氮含量的目的。在这项工作中,使用各种催化剂与丁腈固体釜残(质量比为 1:10)混合,在管式炉中进行了催化热裂解实验。此外,对热解油进行了总氮测试,结果表明: Fe_2O_3 具有最优催化性能,在 600°C 热解条件下,所得热解油总氮含量降至 2.560% (未添加催化剂时为 7.492%),显著优于 Al_2O_3 (5.414%) 和 CaO (6.581%)。该结果验证了 Fe-O 活性位点对含氮大分子的选择性裂解能力,为开发低氮生物燃料的高效制备技术提供了新思路。

1 材料与试剂

1.1 材料

丁腈固体釜残,浙江宁波乐金甬兴化工有限公司。

1.2 仪器及试剂

OTF-1200X 单温区开启式真空管式炉,合肥科晶材料技术有限公司;低温冷却液循环泵,巩义市予华仪器有限公司;日本电子 IT800-SHL 场发射扫描电镜(SEM),日本电子公司;LIDA-20 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),天津恒创立达科技发展有限公司;布鲁克 Advance III HD 核磁共振波谱仪(NMR),德国 Bruker 公司;多参数水质测定仪,天尔分析(仪器)有限公司;热重分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司。

固体三氧化二铁(Fe_2O_3),分析纯,福晨(天津)化学试剂有限公司;固体氧化铝(Al_2O_3)、固体氧化钙(CaO),分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

2 实验方法

将 NBR 釜残与催化剂(Fe_2O_3 、 Al_2O_3 和 CaO)充分研磨混合,混合质量比为 10:1。后将混合后的样品均分入 3 个石英方舟中。然后将方舟放入管式炉炉管的中间区域,进行不同温度(400°C 、 500°C 、 600°C 、 700°C 以及 800°C)的热裂解实验,管式炉初始温度设置为 35°C ,升温速率为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$,为防止因低温导致反应速率较慢而造成反应不充分的情况出现,所以在管式炉升温至 400°C 后保持 1 h,而升温至其

他温度(500°C 、 600°C 、 700°C 以及 800°C)只需保持 30 min。实验全过程通入 N_2 , N_2 流速为 $100\text{ mL}/\text{min}$ 。低温冷却液循环泵冷凝温度设置为 0°C 且全程保持冷却液处于循环状态。通过方程式(1)、(2)、(3)计算实验产生的液相、固相和气相占比:

$$L = (M_l/M_n) \times 100 \quad (1)$$

$$S = [(M_s - M_c)/M_n] \times 100 \quad (2)$$

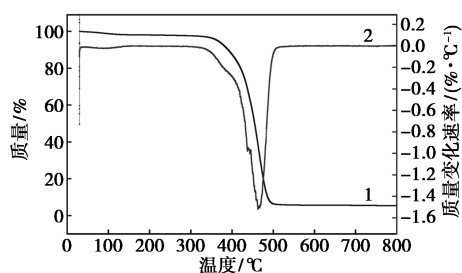
$$G = 100 - L - S \quad (3)$$

式中: L 为液体产率,%; S 为固体产率,%; G 为气体产率,%; M_l 、 M_s 、 M_c 、 M_n 分别为液体质量、固体质量、催化剂质量以及 NBR 釜残质量,g。

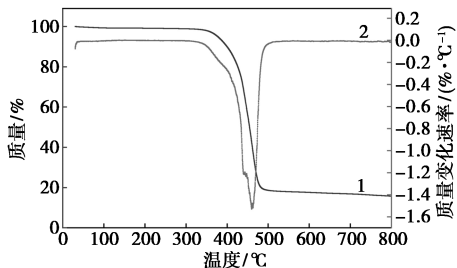
3 结果与分析

3.1 热重分析

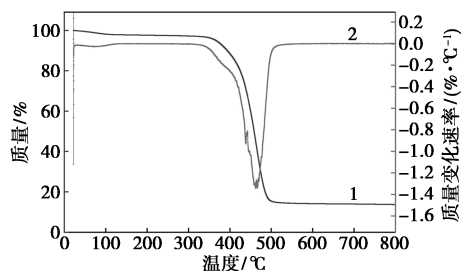
在热裂解实验之前,对 NBR 釜残和催化剂/NBR 釜残(质量比为 1:10)进行了热重(TGA)测试,并对质量变化曲线(TG)和质量变化速率曲线(DTG)进行具体分析,如图 1 所示。实验结果显示了 NBR 釜残的热稳定性和热裂解行为特征。具体来说,NBR 釜残在 300°C 之前的质量损失率较低,这一现象表明 NBR 釜残的含水量较低,这也验证了实验方法中干燥样品的必要性^[8]。值得注意的是,无论是否添加催化剂,NBR 釜残的最大质量损失都发生在 $460\sim 466^\circ\text{C}$ 之间,并且证实 NBR 釜残在高温下会沉积焦炭,沉积量约为 6%~20%。这种焦炭的形成与丁腈橡胶的热裂解过程有关,是丁腈橡胶分子链断裂和重组的结果^[9]。催化剂的添加对焦炭的比例有明显的影 响,尤其是添加 Fe_2O_3 的效果最为显著,使焦炭的生成比例从 6.12% 增加至 18%。这可能是由于 Fe_2O_3 催化剂降低了焦炭燃烧的活化能,促进了焦炭的燃烧反应,从而增加了焦炭的形成量^[10]。而焦炭的多孔结构主要是由碳组成的,NBR 釜残在热裂解过程中的氮基团(如丁腈基团中的一 $\text{N}\equiv\text{C}$)可能会优先选择与碳结合,从而形成稳定的焦炭结构,这使得原本可能溶解在热解油中的氮元素被固定在焦炭中,减少了热解油中的氮含量。当热裂解温度设置为 800°C 时,原材料的质量损失有所不同,这表明催化剂的添加改变了 NBR 釜残中挥发性和非挥发性成分的比例,从而影响了整体的热稳定性和热裂解行为。DTG 曲线中出现的特征峰归因于 NBR 釜残中含有丙二烯,丙二烯的分解对 NBR 釜残在特定温度下的热裂解行为有显著影响^[11]。



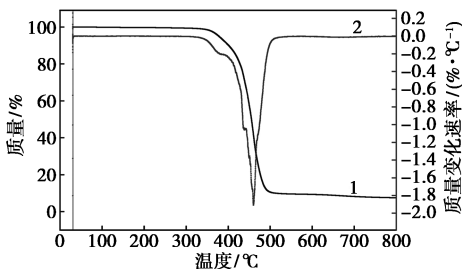
(a) 无催化剂



(b) 催化剂为 Fe₂O₃



(c) 催化剂为 Al₂O₃



(d) 催化剂为 CaO

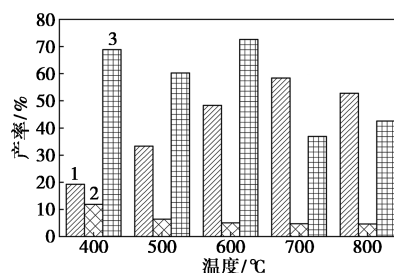
1—质量;2—质量变化速率

图 1 不同催化剂催化作用下的热重分析

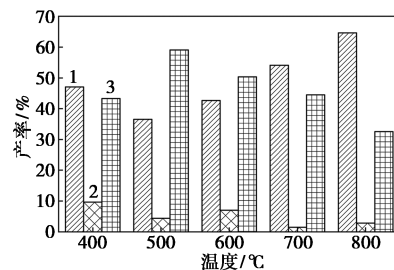
3.2 温度和催化剂对丁腈固体釜残热裂解的影响

如图 2(a) 所示,在无催化剂且热裂解温度设置为 700°C 时,热裂解 NBR 釜残产生的热解油产率最高(58.44%)。当热裂解温度范围为 400~700°C 时,热解油产率呈现上升趋势,这是由于馏分分布与温度有着紧密的联系,温度的升高会促进高分子聚合物的二次裂解反应和不饱和烃以及胶质的逐渐分解,使得低沸点组分增加并从重质馏分和中质馏分中向轻质馏分中转移,从而提高热解油的产率。而当温度过高(>800°C)时,气相产物会析出,从而降低热解油的产率^[12]。

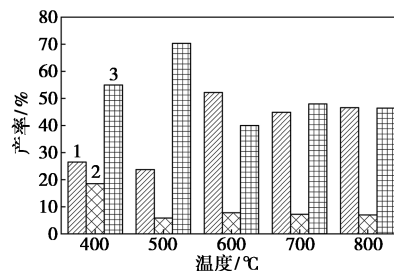
图 2(b)~(d) 显示,催化剂的加入调整了热裂解产生的三相比。3 种催化剂作用下的热裂解的热解油产率大小排序为: Fe₂O₃ (800°C) > 无催化剂 (700°C) > CaO (600°C) > Al₂O₃ (600°C)。其中,当加入的催化剂为 Fe₂O₃ 且热裂解温度为 800°C 时,液相的产率最高为 64.59%。这是由于 Fe₂O₃ 具有一定的催化活性,可以降低反应过程的活化能、有效促进脱氧和裂解反应^[13]。催化热裂解的温度为 400°C 时,无论反应过程中是否有催化剂的存在,剩余的固体残渣占比均为最高。这归因于在 400°C 时,热裂解反应处于初始阶段,此时 NBR 釜残中的



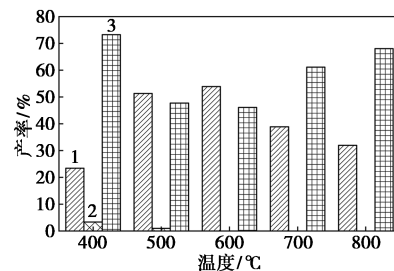
(a) 无催化剂



(b) 催化剂为 Fe₂O₃



(c) 催化剂为 Al₂O₃



(d) 催化剂为 CaO

1—热解油;2—固体残渣;3—不凝气

图 2 不同温度下各种催化剂催化热裂解 NBR 釜残的 3 相比

大分子化合物开始分解,但尚未达到完全裂解的状态。这种不完全裂解可能导致更多的小分子气体(如 CO、CO₂、CH₄ 等)生成以及固体残渣的剩余,而不是液态的热解油^[14-15]。

3.3 催化剂对固体残渣表面形貌的影响

如图 3(a)、(b) 所示,直接热裂解 NBR 釜残获得的固体残渣表面平整无裂缝,而 NBR 釜残内部的交联结构在高温下分解,转化为不凝气和热解油,这些挥发性组分的逸出在固体基质中留下孔洞,从而形成多孔结构,因此内部呈现出不规则的形态,具有多孔性和层状结构。当引入 Fe₂O₃、Al₂O₃ 和 CaO 催化剂后[图 3(c)~(h)],固体残渣原本平整的表面均出现了裂缝且凹凸不平,并且在催化剂的作用下,固体残渣的内部出现了团聚现象,团聚状态大小不一。如图 3(d)、(h) 所示,Fe₂O₃ 和 CaO 的加入使得

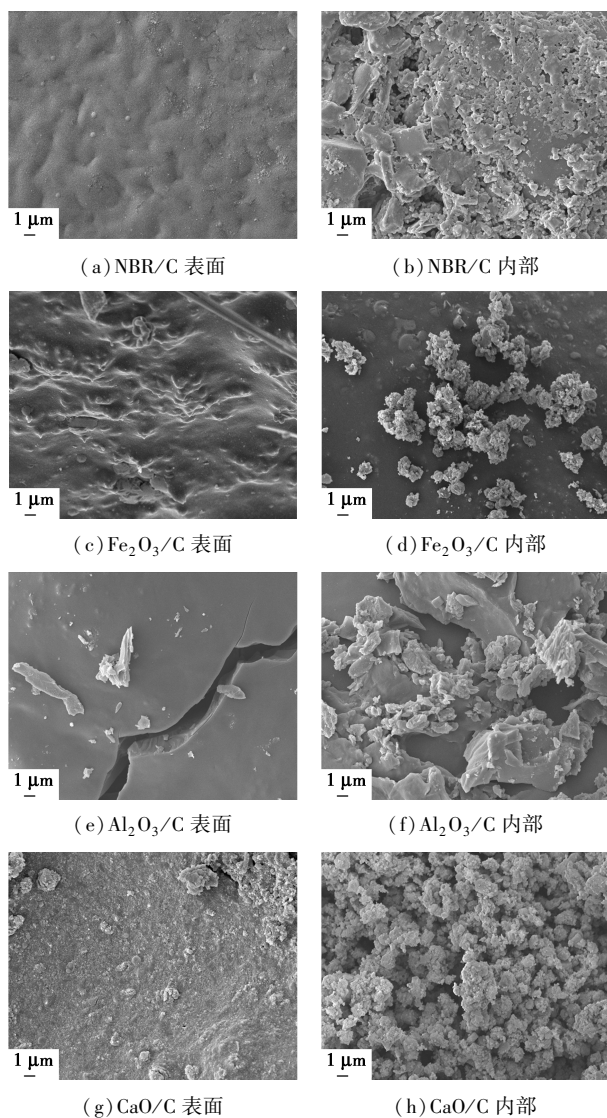


图 3 不同催化剂作用下热裂解固体残渣的 SEM 图

固体残渣颗粒聚集在一起,且 CaO 表现得更加强烈。而 Al₂O₃ 对固体残渣的结构改变与上述两种催化剂有所差异,图 3(f) 显示出固体残渣内部不仅呈现出颗粒状态,还出现一部分的块状结构。上述结果表明,催化剂在热解过程中发生了熔融,使得催化剂液体部分可以深入 NBR 釜残内部与其含氮组分充分结合形成结构稳定的固体^[16],所以出现了颗粒团聚的现象,从而减少了氮元素向热解油的迁移。

3.4 热解油的 FT-IR 分析

通过 FT-IR 对催化热裂解 NBR 釜残实验中产生的热解油进行表征,来测定存在的官能团。图 4

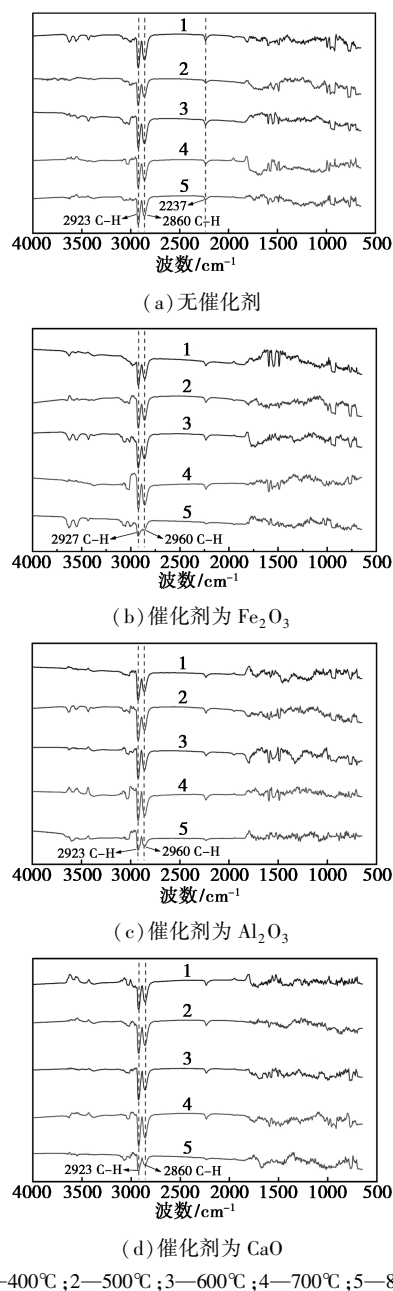


图 4 不同催化剂作用下丁腈固体釜残热解油的红外光谱图

显示催化和未催化得到的热解油的红外光谱相似,仅改变谱带的强度。在 $650\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 的范围内,出现许多明显的峰。吸光度在 $3\,000\sim 2\,800\text{ cm}^{-1}$ 处的脂肪族 C—H 拉伸振动和在 $1\,360\sim 1\,480\text{ cm}^{-1}$ 处的 C—H 变形振动表明具有烷烃的存在^[17]。 $1\,680\sim 1\,620\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的小峰对应于 C=C 双键的伸缩振动,表明存在烯烃结构。同时,在 830 cm^{-1} 和 $1\,035\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰进一步证实了 C=C 双键的存在^[18]。而位于 800 cm^{-1} 附近的峰可以归属于天然橡胶的特征振动^[19]。上述结果表明,催化热裂解状态下获得的热解油官能团虽未发生明显变化,但通过特征峰强度的变化揭示了其对烷基链断裂效率和烯烃生成选择性的调控作用。

3.5 热解油的 NMR 分析

本文通过 NMR 测试来研究热解油的化学组成和结构。核磁共振氢谱是通过化学位移来确定氢的种类和含量。经 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 和 CaO 催化热裂解的热解油中氢的相对含量如表 1 所示。芳香氢 (H_{aro}) 的化学位移位于 $6.0\sim 10.0\text{ ppm}$,主要来源是热解油中的芳香烃,其中 CaO 催化热裂解下产生的热解油中的 H_{aro} 最高(0.0577),这说明 CaO 作为催化剂有利于芳香烃的形成,这可能是因为 CaO 作为碱性催化剂,可与热解产生的挥发分中的酸性基团(如 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$) 产生反应,从而可以促进含氧化合物的分解^[20]。3 种催化剂催化下的热解油中,脂肪氢 (H_{ali}) 的含量大小排序为: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaO}$ 。这种差异产生的原因是, Al_2O_3 是一种具有丰富酸性位点的酸性催化剂,可以促进挥发分产生脱烷基化和脱氢反应,这有助于脂肪氢的产生,从而增加 H_{ali} 的含量^[21],减少热解油中产生的胺类物质。而 Fe_2O_3 催化下获得的热解油中“ α 位碳”上的氢 (H_{α}) 含量最低,这说明稠环芳烃发生了裂解反应,稠环芳烃(如吡啶、呋唑)中的氮原子通过裂解侧链(如 β -消除)被释放为低分子量含氮自由基(如 $\cdot\text{NH}_2$),随后被 Fe_2O_3 氧化为 N_2 或 NO_x 气体逸出,导致 H_{α} 、“ β 位碳”上的氢 (H_{β}) 以及“ γ 位碳”上的氢 (H_{γ}) 的分布发生了变化^[22]。

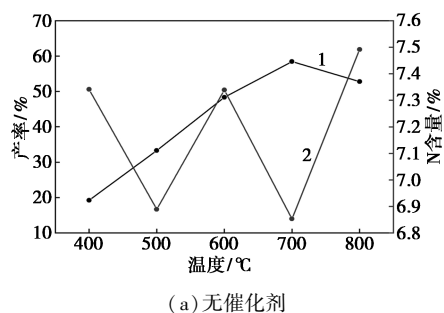
表 1 不同催化剂催化热裂解作用下热解油在核磁氢谱中氢的相对含量

H 的种类	化学位移/ppm	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO
H_{aro}	10.0~6.0	0.0533	0.0446	0.0577
H_{ali}	4.0~0.4	0.9021	0.9249	0.8785
H_{α}	4.0~2.0	0.1750	0.2230	0.2273
H_{β}	2.0~1.0	0.4959	0.5446	0.4743
H_{γ}	1.0~0.4	0.2313	0.7347	0.1770

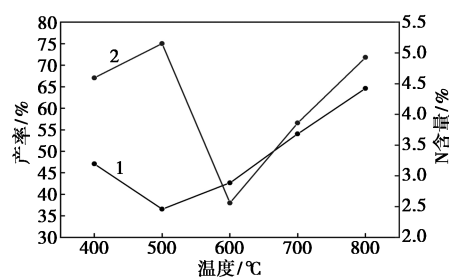
3.6 热解油中含氮量分析

以 NBR 釜残为原材料设计了 20 组对照实验,重点研究温度和催化剂对 NBR 釜残热解产生的热解产物的影响。图 5(a) 显示,在未加催化剂的状态下,温度范围为 $400\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,热解油的产率从 19.23% 逐渐增加至 58.44%,当温度达到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时开始出现明显的回落现象。该温度拐点出现的原因在于,当温度高于 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,油发生二次反应形成不凝性气体,导致了热解油产率的下降,也说明过高的温度不利于热解油的产生。由于不同催化剂的性能差异,NBR 釜残的热解油产率变化趋势发生了改变。催化剂为 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 和 CaO 分别在 800 、 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的热解油产率最高,分别为 64.59%、52.19% 和 53.88%,表明 Fe_2O_3 的加入可以提高热解油的产率,这可能由于 Fe_2O_3 具有足够的裂解能力,能够促进 NBR 釜残热解蒸汽中间体的进一步裂化^[23]。

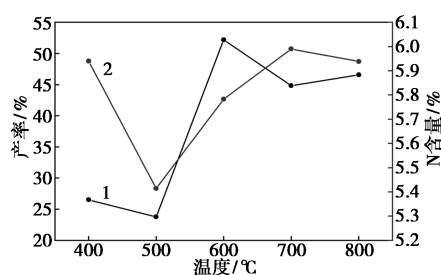
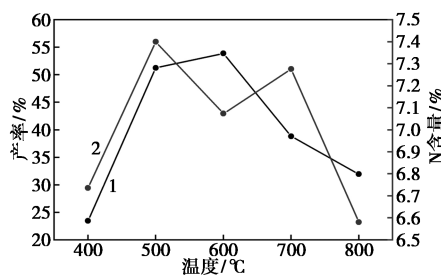
热解油在作为燃料油使用的过程中,若其自身含氮量过高,产生的氮氧化物会对环境造成不良的影响。所以,本文使用多参数水质测定仪对热解油中的氮含量进行测定,测试结果如图 5 所示。图 5(a) 显示,NBR 釜残直接热裂解产生的热解油的氮含量最高可达 7.492%。然而,热解油中高氮含量对于实际应用是非常不利的,所以选择加入无机催化剂对其进行降氮研究。图 5(b)、(c) 显示了在加入 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 作为催化剂热裂解 NBR 釜残后的热解油中的氮含量。其中 Fe_2O_3 表现出优异的降氮性能,在热裂解温度设置为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,热解油中的



(a) 无催化剂



(b) 催化剂为 Fe_2O_3

(c) 催化剂为 Al₂O₃

(d) 催化剂为 CaO

1—产率;2—N含量

图 5 不同催化剂作用下丁腈固体釜残热解油的产率及含氮量

氮含量低至 2.560%，这是由于 Fe₂O₃ 将大部分的挥发性氮转化为 NH₃ 以及将部分氮固定在焦炭上，使得热解油中的氮含量显著降低^[5]。以 CaO 为催化剂的热解油中的氮含量如图 5(d) 所示。与未加催化剂相比，氮含量都发生了明显的下降。

4 结论

(1) 丁腈固体釜残在 700℃ 下热裂解产生的热解油产率最高为 58.44%。引入 Fe₂O₃、Al₂O₃ 和 CaO 作为催化剂开展实验时，丁腈固体釜残热裂解所产生的固相、液相和气相比有所不同，其中当 Fe₂O₃ 作为催化剂且热裂解温度为 800℃ 时，产生的热解油产率最高为 64.59%。

(2) 采用 SEM 对热裂解实验产生的固体残渣进行分析。结果表明，催化热裂解产生的固体残渣均出现不同程度的团聚现象，这是由于催化剂在热裂解过程中产生了熔融，使得催化剂与丁腈固体釜残可以充分接触，从而获得了颗粒聚集状的固体残渣。

(3) 当采用的催化剂为 Fe₂O₃ 时，对于热解油的降氮效果最为显著，从未加催化剂前的 7.492% 降低到 2.560%。氮含量的降低使得热解油在作为燃料油使用时所产生的含氮气体也有所降低，减少了对环境的污染。

参考文献

[1] Liu S, Yu J, Bikane K, *et al.* Rubber pyrolysis: Kinetic modeling and

vulcanization effects[J]. *Energy*, 2018, 155: 215–225.

- [2] 蒋利, 杜延青, 刘力郡. 环境工程中固体废弃物的处理与污染防治措施探究[J]. *皮革制作与环保科技*, 2024, 5(19): 106–108.
- [3] 郭怡君, 李军, 黄宏宇, 等. 有机固体废弃物热解技术及热解气组成综述[J]. *新能源进展*, 2023, 11(2): 106–122.
- [4] 李贤丰, 郭琳琳, 申宝剑. 催化裂解技术及其催化剂的研究进展[J]. *化工进展*, 2017, 36(S1): 203–210.
- [5] Wei F, Cao J P, Zhao X Y, *et al.* Formation of aromatics and removal of nitrogen in catalytic fast pyrolysis of sewage sludge: A study of sewage sludge and model amino acids[J]. *Fuel*, 2018, 218: 148–154.
- [6] Chen H, Shan R, Li S, *et al.* Clay mineral as catalysis for controlling the nitrogen containing pollutants during sewage sludge pyrolysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 913: 169535.
- [7] Liu Y, Yang S, Liu S, *et al.* Nitrogen migration and transformation during the pyrolysis of corn straw with iron-based catalyst[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 182: 106696.
- [8] Kan T, Strezov V, Evans T. Fuel production from pyrolysis of natural and synthetic rubbers[J]. *Fuel*, 2017, 191: 403–410.
- [9] Panchal N, Vinu R. Resource recovery from discarded COVID-19 PPE kit through catalytic fast pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 170: 105870.
- [10] Kumar S, He Y, Mahmood F, *et al.* Catalytic influence of iron oxide (Fe₂O₃) on coal pyrolysis and char combustion at various temperatures[J]. *Materials Today Communications*, 2024, 39: 108982.
- [11] Lah B, Klinar D, Likozar B. Pyrolysis of natural, butadiene, styrene-butadiene rubber and tyre components: Modelling kinetics and transport phenomena at different heating rates and formulations[J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 87: 1–13.
- [12] 季炫宇, 林伟坚, 周雄, 等. 废轮胎热裂解技术研究现状与进展[J]. *化工进展*, 2022, 41(8): 4498–4512.
- [13] 郑志锋, 郑云武, 黄元波, 等. 木质生物质催化热解制备富烃生物油研究进展[J]. *林业工程学报*, 2019, 4(2): 1–12.
- [14] 翟好山, 王学涛, 邢利利, 等. 废塑料催化热解技术及其催化剂研究进展[J]. *工业催化*, 2023, 31(4): 1–8.
- [15] Koul M, Shadangi K P, Mohanty K. Effect of catalytic vapour cracking on fuel properties and composition of castor seed pyrolytic oil[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 120: 103–109.
- [16] 庞赞倩, 李港辉, 陈义胜, 等. 两种碱金属催化松木屑热裂解的实验研究[J]. *现代化工*, 2020, 40(S1): 128–131, 137.
- [17] González J F, Encinar J M, Canito J L, *et al.* Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, 58: 667–683.
- [18] Rijo B, Dias A P S, Wojnicki Ł. Catalyzed pyrolysis of scrap tires rubber[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(1): 107037.
- [19] Fernández-Berridi M J, González N, Mugica A, *et al.* Pyrolysis-FT-IR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR[J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 444(1): 65–70.
- [20] 鲍卫仁, 王倩, 李挺, 等. 催化剂对煤热解焦油品质的调控及其表面积炭行为的分析[J]. *煤炭学报*, 2024, 49(2): 1067–1082.
- [21] Yin S, Zhao J, Wu S, *et al.* Fabrication of highly efficient Ni/Al₂O₃ catalysts for the CO₂ methanation reaction using atomic layer deposition technology[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 504: 158723.
- [22] 姚德猛. Mn/Fe₂O₃-Al₂O₃ 催化剂的制备及其煤焦油蒸汽催化裂化性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- [23] Ma C, Yu J, Chen T, *et al.* Influence of Fe based ZSM-5 catalysts on the vapor intermediates from the pyrolysis of brominated acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (Br-ABS)[J]. *Fuel*, 2018, 230: 390–396. ■