



废旧聚乙烯与聚丙烯塑料的热化学升级转化

韩婉莹¹, 林龙飞^{1,2*}, 韩布兴^{1,2*}

1. 中国科学院化学研究所, 北京 100190

2. 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: linlongfei@iccas.ac.cn; hanbx@iccas.ac.cn

收稿日期: 2025-11-21; 接受日期: 2026-01-08; 网络版发表日期: 2026-02-26

国家自然科学基金(编号: 22293015, 22578468, 22293012, 22121002)资助项目

摘要 聚烯烃(聚乙烯/聚丙烯)塑料因成本低廉、耐久性强、加工适应性广及综合性能优异而被大规模应用。然而, 其主链由惰性C(sp³)-C(sp³)键构成, 化学升级回收十分困难, 导致大量聚烯烃最终成为难以处理的固体废弃物。通过化学方式将聚烯烃废弃物升级为高附加值产品, 被认为是减轻其环境负担的有效路径之一。本文重点综述近年来聚烯烃化学升级再造的进展, 涵盖其向增值功能材料、小分子化学品及新型聚合物的转化方法。我们系统总结了多种升级再利用策略, 包括引入特定官能团的功能化方法、催化裂解、氢解/加氢裂化、串联催化以及“解聚-再聚”途径等。这些策略能够在较温和条件下将聚烯烃废弃物高效转化为高质量、高价值的化学品, 为实现碳中和目标与推动可持续发展提供了重要的环境与经济驱动力。

关键词 聚乙烯, 聚丙烯, 化学升级, 热催化, 高值化

1 引言

在过去数十年中, 聚烯烃的产量迅速攀升, 2015年聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)占全球塑料总产量的57%^[1]。聚烯烃作为一种成本低、重量轻、用途广及耐用的材料, 广泛应用于一次性包装等产品。由此产生的大量聚烯烃在短期使用后迅速进入废弃环节, 造成日益严峻的环境污染问题。由于其化学惰性, PE的回收利用率不足14%^[2]。鉴于此, 开发高效、经济且环境友好的策略, 将废旧聚烯烃化学升级为高附加值功能材料、小分子化学品及新型聚合物具有重要的研究意义。

聚烯烃是一类以C(sp³)-C(sp³)和C(sp³)-H键连的聚合物, 其相对其他含有碳-杂原子键连的功能化聚合

物更稳定。传统高温热解和气化需要在400 °C以上条件克服热力学约束断裂C-C键^[3~5], 但产物缺乏选择性, 难以实现有效化学升级回收。目前, 废旧聚烯烃塑料的高值化升级利用主要包括制备功能材料、小分子化学品和聚合物。废旧聚烯烃塑料可通过多种化学方法实现高价值、高效转化。(1) 在制备功能材料方面, 聚烯烃可通过闪蒸焦耳加热技术(FJH)^[6]、空间均匀焦耳加热(SHJH)技术^[7]及水热处理和高温石墨化技术^[8]实现聚烯烃转化为二维石墨烯和碳纳米管、高结晶石墨。(2) 在小分子制备方面, 聚烯烃可以通过催化裂解^[9~11]、氢解^[12~15]、加氢裂解^[16~19]、脱氢-烯烃复分解-加氢串联反应^[20]、裂解-烷基化^[21,22]、梯度空隙焦耳热^[23]及自供氢策略^[24]等方法转化为液态燃油和

引用格式: Han W, Lin L, Han B. Thermo-chemical upgrading of waste polyethylene and polypropylene plastics. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 647–664, doi: 10.1360/SSC-2025-0295

蜡; 通过氢解、加氢、裂解及芳构化等策略制备芳香烃^[25-33]; 通过催化裂解^[34,35]、脱氢-异构化乙烯解策略^[36]、电加热时空调控技术^[37]、自限域及动力学解耦-重耦策略(kinetic decoupling-recoupling, KDRC)^[38]等制备乙烯和丙烯等单体; 通过C-H键活化、氧化及氮化等策略制备含有氧和氮的多功能化学品^[39,40]。(3) 在制备新型聚合物方面, 聚烯烃可以通过复分解-加氢-氨基分解-酯交换^[41]、自由基共聚-聚合氧化及化学改性^[42,43]等策略制备功能化聚烯烃。

尽管近年来已有多篇关于聚烯烃化学催化转化的综述报道^[44-52], 如针对聚烯烃化学升级过程中的多相催化剂^[44]、混合塑料的升级转化^[50]及专注于单一转化策略将聚烯烃加氢转化为燃料和化学品^[48]等, 但从前沿转化策略与反应机制层面系统阐述聚烯烃化学升级的工作仍较为有限。基于此, 本文综述了近年来废旧聚烯烃化学升级转化的主要进展, 重点介绍将聚烯烃转化为高附加值材料、小分子化学品和新型聚合物的创新催化策略, 并评述先进表征技术(如核磁共振(NMR)、中子粉末衍射(NPD))及计算模拟方法(如密度泛函理论(DFT))在解析聚合物解聚机制中的关键作用。同时, 我们讨论了聚烯烃化学升级转化面临的主要挑战, 并展望其未来发展方向, 以期为构建高效、可持续的聚烯烃化学回收技术提供参考。

2 废旧聚烯烃制备功能材料

聚烯烃由稳定的C-C键和C-H键构成, 是重要的碳氢化合物资源。理论上, 废旧聚烯烃可作为高效氢源, 并可转化为高价值碳材料。然而, 现有方法普遍存在反应效率低、能耗高及催化剂稳定性不足等问题。近期, 一种基于SHJH技术的热处理方法通过脉冲电流实现超快速升温, 并利用生物质衍生碳材料催化PE和PP, 获得接近理论最大值的氢气产率(70.0 mmol g^{-1})及82 wt%的石墨烯产率。相较于传统热化学工艺所得的碳材料, SHJH得到的石墨烯具有更高的结晶度和碳纯度(>99 wt%), 通过温度程序氧化(TPO)分析表明, 该石墨烯具有比商业碳材料更优异的热稳定性。该催化解聚过程涉及C-H键的活化。当阻断催化剂表面的C=O基团时, 氢气产量显著下降, 这表明羰基为关键活性位, 通过其高电子密度氧原子促进缺电子C-H键的活化。为进一步阐明羰基的催化作用机理, 进行了DFT

计算。结果显示, 相较于无催化剂条件下由C-C或C-H键均裂引发的自由基过程, C=O基团可优先活化聚烯烃的C-H键并形成稳定的C-OH中间体, 使反应在动力学上更具优势。此外, C=O位点对氢原子的活化反应能垒亦显著降低^[7]。除C-H键的高效活化外, 碳产率及碳材料的结晶度同样关键。在高温石墨化前引入水热处理, 可使PE发生稳定化; 氧官能团的引入促使其形成稳定的环梯结构, 使碳产率提升至89.4%, 并生成高结晶度石墨材料, 所得的石墨样品(LGP)表现出比天然石墨高出~1.3倍的结晶度和1.6倍的电导率, 甚至电导率超过了导电炭黑(super P)。此外, 其结晶性和导电性与合成石墨相当, 而合成石墨通常需要大量热处理来制备。使用LGP墨水打印的柔性电极和加热器在测试中表现稳定, 即使在弯曲和变形应力下也能保持稳定。这一结果表明LGP墨水保持了良好的导电性和热功能。因此该策略合成的石墨可用于3D打印、柔性电极、加热器及光热器件^[8]。此外, 热解温度、加热速率与惰性气体流速亦显著影响碳材料的生成; 较高温度有利于初级裂解、Diels-Alder反应及芳构化过程, 从而促进碳材料形成, 而快速升温 and 较低气体流速则进一步提高碳产率^[53]。

然而, 上述技术路线仍主要依赖较高能耗过程(如高温碳化)、对设备要求较高, 且在成本控制与规模化制备方面仍面临挑战, 这在一定程度上限制了其实际应用。

3 废旧聚烯烃到小分子化学品

废旧聚烯烃解聚为小分子化学品是实现其化学升级利用的关键步骤。由于其分子链中稳定的非极性C-C键使解聚过程需要较苛刻的反应条件, 通常需借助高温、催化剂或特定耦合反应来实现聚烯烃的高效转化。然而, 高温条件(>400 °C)常导致产物选择性下降。为此, 通过合理设计催化剂与催化策略, 在较低温度下实现聚烯烃的定向催化升级, 成为获得高价值小分子的有效途径。

3.1 聚烯烃制备燃油和蜡

聚烯烃可通过高温热解生成燃油和蜡, 但该路线能耗高、选择性差, 限制了其实际应用。相比之下, 催化裂解能够在更温和的条件下实现C-H键活化和C-C

键的选择性断裂, 从而高效制备汽油组分. 常用固体酸催化剂包括层状自支撑分子筛(LSP)、ZSM-5分子筛、钨钼掺杂KIT-6型介孔材料(WZr-KIT-6)^[54]、 $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[55]及MCM-41介孔分子筛^[56]等. 近期研究表明, LSP分子筛在240 °C、无外源氢条件下可实现>80%的PE转化率, 并获得高达99%的汽油选择性. 以三甲基氧化膦(TMPO)为探针的 ^{31}P NMR表征结果显示, 与HZSM-5相比, LSP含有更丰富的开放骨架三配位铝位点(oFAl), 这些Lewis酸位点能够与探针分子的孤对电子发生配位作用(TMPO $\cdots\text{Al}(\text{OSi})_3$, 64 ppm; TMPO $\cdots\text{Al}(\text{OSi})_2(\text{OH})$, 62 ppm; TMPO $\cdots\text{Al}(\text{OSi})(\text{OH})_2$, 68 ppm) (图1a). 在2-甲基丁烷(2-methylbutane, $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$)与氘代己烷(deuterated hexane, C_6D_{14})之间的氢转移实验中, LSP-Z100的oFAl位点显示出显著的氢转移能力, 而HZSM-5的活性则明显较低(图1b). 这进一步证实了LSP分子筛在C-H键活化和氢转移方面的优势^[24].

氢解在催化聚烯烃转化为燃油、蜡等高价产品

方面展现出显著潜力. 其反应机理与短链烷烃的氢解相似: 聚烯烃首先吸附于金属(M)表面, 通过C-H键活化形成金属-烷基中间体(该步骤为速率决定步骤). 随后, C-H键依次被C-M键取代以削弱C-C键键能, 从而发生C-C键断裂; 最终, 经加氢生成产物并从催化剂表面脱附^[57]. 常用的贵金属催化剂包括Ru、Pt、Rh及其双金属体系^[58,59]. Rorrer等^[60]报道, 在200 °C下采用Ru/C催化剂(PE与催化剂质量比4:1), 平均分子量约4000 Da的PE可被转化为约45 wt%的液态直链烷烃; 当温度升至250 °C时, 产物几乎完全转化为甲烷. 此外, 使用Ru/C对废弃低密度聚乙烯(LDPE)塑料瓶进行加氢裂解, 可得到 $\text{C}_7\sim\text{C}_{45}$ 范围的烷烃产物. 同时观察到升高氢气(H_2)压力会提高气相产物比例并降低液体与固体产率.

然而, 氢气压力也不能过低, 因为适当提高 H_2 压力可抑制Ru基催化剂对链端C-C键的深度断裂, 从而避免生成经济价值较低的甲烷. 甲烷通常被视为PE氢解中的副产物, 应尽可能减少其形成. 目前已有多种不同

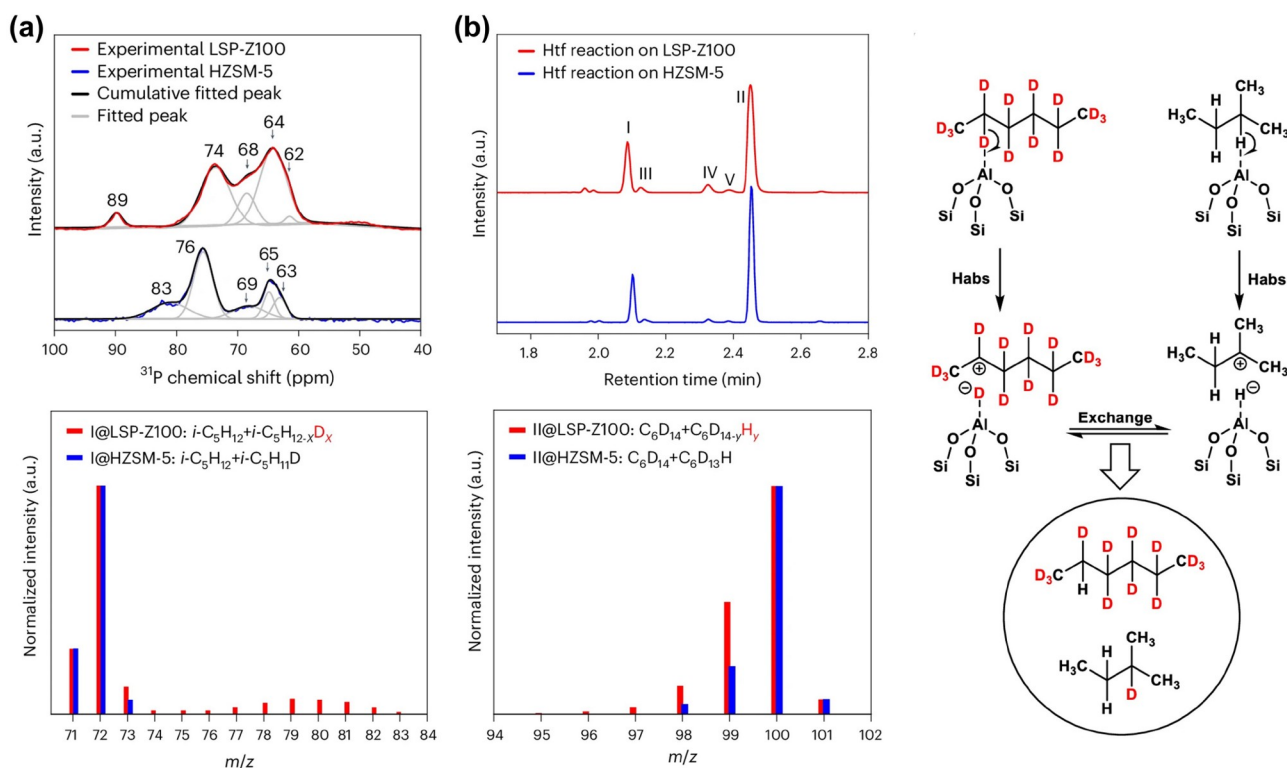


图1 (网络版彩图) (a) 负载TMPO的LSP-Z100和HZSM-5的 ^{31}P 魔角旋转(MAS) NMR谱图. (b) LSP-Z100和HZSM-5上, $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ 与 C_6D_{14} 之间的氢转移反应^[24]

Figure 1 (Color online) (a) ^{31}P magic angle spinning (MAS) NMR spectra of LSP-Z100 and HZSM-5 loaded with TMPO. (b) Hydride transfer between $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ and C_6D_{14} over LSP-Z100 and HZSM-5. Reprinted with permission from Ref. [24], under a Creative Commons CC-BY 4.0 license.

载体的Ru基催化剂用于聚烯烃降解, 如Ru/TiO₂^[61]、Ru/CeO₂^[62]、Ru/WZr^[63]、Ru/SiO₂^[64]及Ru/Al₂O₃^[65], 其中Ru-WZr表现出显著的抑制甲烷生成的能力. 研究者通过程序升温还原质谱法(TPR-MS)、氢气程序升温脱附和质谱技术(H₂-TPD-MS)、无氧X射线光电子能谱(XPS)、原位傅里叶变换红外光谱(FTIR)和DFT理论计算等揭示了其机理. 如图2所示, 在Ru-15WZr催化剂中, Ru能够解离H₂, 并促进H原子向(WO_x)_n簇迁移. 原位FTIR进一步证实氢可与W=O或W-O-W基团发生相互作用. 此类高活性、可迁移的氢物种在Ru与(WO_x)_n簇之间发生逆溢流, 并以羟基形式储存于(WO_x)_n表面, 从而促进烷基中间体的氢化与脱附, 避免深度裂解生成甲烷, 提高LDPE氢解中液相产物的选择性^[63].

此外, Pt基催化剂在聚烯烃氢解中亦表现出优异的催化性能. Akalanka等^[66]开发了一种由Pt纳米颗粒嵌入介孔硅胶的催化剂(mSiO₂/Pt/SiO₂), 可将HDPE高效转化为C₉~C₁₈液体产物, 产率达79%. 固态NMR研究表明, mSiO₂能够通过聚合物-表面相互作用捕获HDPE链段并保持其流动性, 随后在Pt/SiO₂上发生加氢裂解, 生成短链烷烃. 他们进一步构建了介孔SiO₂壳包覆Pt纳米颗粒并负载于固体SiO₂的催化体系

(mSiO₂/Pt-X/SiO₂, 其中X表示Pt纳米颗粒的平均粒径). 在300 °C、0.89 MPa氢气条件下, 该催化剂可将HDPE完全转化为气态、液态和固态产物. 研究表明, 聚合物链进入介孔并与Pt位点接触后发生C-C键断裂, 生成的低分子链段迅速脱附. 基于长链与短链的竞争吸附动力学模型, 他们发现小粒径Pt催化剂活性更高, 且该体系的中尺度孔结构使产物分布以C₂₃为中心(图3)^[67]. 除贵金属外, Co^[68]、Zr^[69]及Ni^[70]等非贵金属基催化剂亦展现出良好的聚烯烃氢解活性. 然而, 常规聚烯烃氢解所得燃油范围烷烃多为直链结构. 将上述金属催化剂负载于具有布朗斯特酸(Brønsted)酸位的载体上, 可显著提高聚烯烃加氢裂化能力, 抑制甲烷等副产物生成, 并提升液态烷烃的选择性.

采用脱氢-烯烃复分解-加氢串联反应策略(图4a), 以铱配合物作为催化剂, 可在150 °C条件下将PE转化为液体燃料^[20]. 而以离子液体[C₄Py]Cl-AlCl₃为催化剂, 叔丁基氯作为引发剂, 通过裂解-烷基化策略(图4b), 可在低于100 °C条件下将PE转化为C₆~C₁₀液态烷烃^[21].

3.2 聚烯烃制备芳烃

芳香烃是重要的基础化工原料, 其主要制备途径

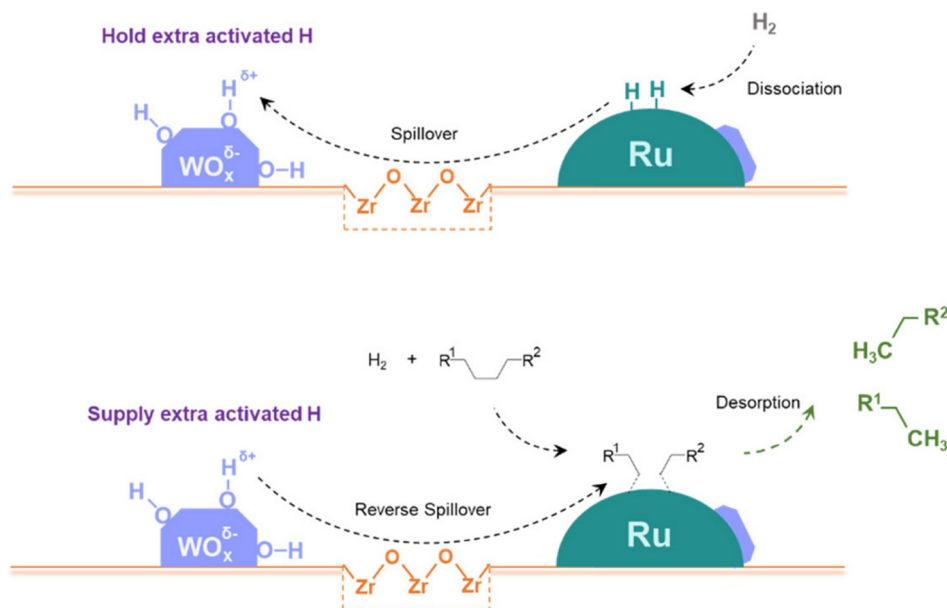


图2 (网络版彩图) Ru与WO_x之间的氢溢流机制^[63]

Figure 2 (Color online) Proposed hydrogen spillover mechanism between Ru and WO_x. Reprinted with permission from Ref. [63], under a CC-BY-NC-ND 4.0 license.

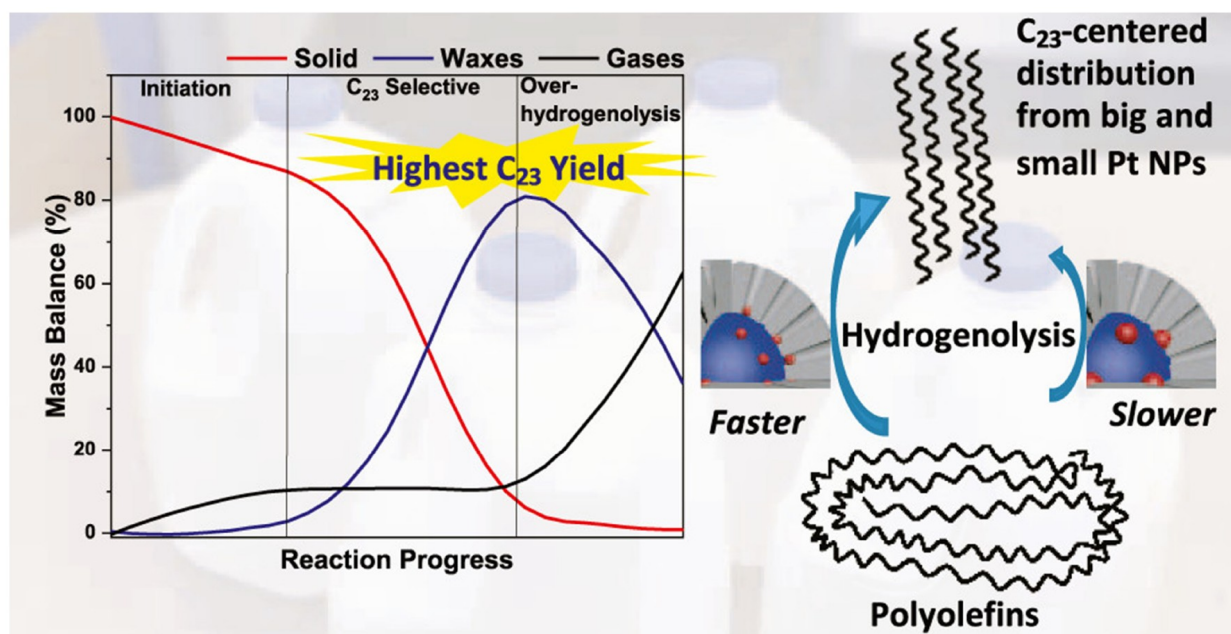


图 3 (网络版彩图) mSiO₂/Pt-X/SiO₂在极低Pt负载条件高效催化熔融态PE加氢裂解生成C₂₃为中心窄分布烃产物^[67]

Figure 3 (Color online) Schematic illustration showing that mSiO₂/Pt-X/SiO₂ catalyzes the hydrogenolysis of melt-phase PE into a narrow C₂₃-centered hydrocarbons under very low Pt loadings. Reprinted with permission from Ref. [67]. Copyright 2022, American Chemical Society.

包括三类: (1) 催化裂化, 在500~700 °C条件下, 对煤或石脑油进行无催化剂裂化或在ZSM-5等沸石作用下实现芳烃生成^[71,72]; (2) 芳构化反应, 利用Ga或Zn改性的ZSM-5催化剂将轻烷烃或甲醇转化为BTX (苯-甲苯-二甲苯), 其反应温度范围较宽(300~1000 °C), 但产物选择性偏低^[73~75]; (3) 通过加氢脱氧路线, 以生物质为原料, 经氢解与裂化等耦合反应制备芳香烃^[76,77]。然而, 以上方法普遍存在反应速率慢、选择性不足及操作条件苛刻等问题, 从而限制了其大规模工业化应用。

将聚烯烃高效转化为芳香烃是近年备受关注的研究方向, 该过程通常涉及氢解、加氢、裂解及芳构化等多种反应路径的串联耦合。近期, Zhang等^[32]提出一种串联氢解-芳构化策略, 在无溶剂、无外源氢且较低温度(280 °C)条件下, 实现了PE向长烷基芳香烃的直接升级(图5a)。该体系中, 放热的氢解过程与吸热的芳构化过程耦合, 使体系氢气在反应中得到重新分布, 并兼具良好的热力学与动力学可行性(图5b)。Zeng等^[33]进一步报道, Ru/HZSM-5(300)催化剂可将PE转化为C₁~C₆气态烃以及C₇~C₁₅环状烃, 在280 °C下单环烃选择性高达60.3 mol%。机理研究指出, 适当距离内的C=C键与碳正离子结构是促进环化反应的关键, 而Ru

的存在可增强C-H键活化和氢解能力, 从而增加C=C键的生成, 为芳构化反应提供必要中间体。此外, Zhang等^[78]提出低温熔融催化策略, 利用商业ZSM-5在280 °C下对PE进行1 h裂解, 可获得50.6 wt%轻芳烃产率。DFT计算与分子动力学模拟表明, 熔融LDPE的微环境既促进C-C键断裂, 又抑制烯烃扩散, 从而提升其环化概率, 但该方法需较高催化剂用量(催化剂与PE质量比1:1)。

然而, 聚烯烃的氢碳比显著高于芳香烃, 在芳香烃生成过程中, 多余氢往往参与形成轻烷烃, 从而限制了芳香烃的选择性。近年来, 通过向反应体系中引入氧气(O₂)、一氧化碳(CO)或二氧化碳(CO₂)等“缺氢小分子”, 在聚烯烃向芳香烃的选择性转化方面取得了重要进展。这类含氧小分子的作用机制与其在短链烷烃芳构化过程中的行为相似, 即能够消耗体系中的过量氢, 进而提高芳香烃的生成选择性。

在正己烷芳构化体系中, 通过引入CO并调控体系氢碳比, 可实现高达80%的芳香烃选择性。研究表明^[79], CO可与碳正离子形成酰基阳离子及含氧中间体, 进一步转化为芳香烃(图6)。气相色谱-质谱(GC-MS)、原位漫反射红外(*in situ* DRIFT)、紫外-可见光

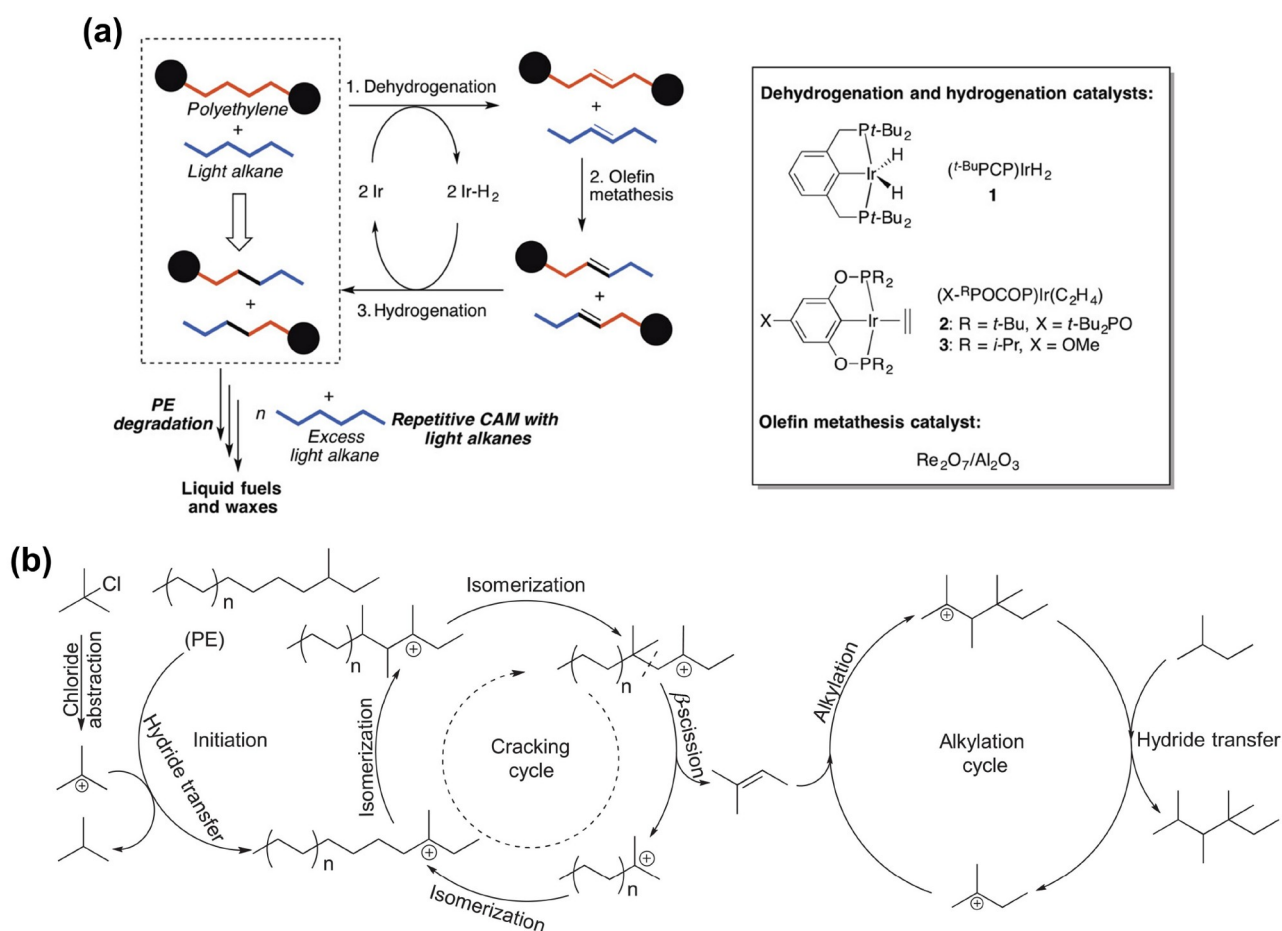


图4 (网络版彩图) (a) PE通过催化交叉烷烃复分解反应路径^[20]. (b) 聚烯烃与*i*-C₅H₁₂发生串联裂解-烷基化的反应路径^[21]

Figure 4 (Color online) (a) Proposed reaction pathway for the degradation of PE through catalytic cross-alkane metathesis. Reprinted with permission from Ref. [20]. Copyright 2016, The American Association for the Advancement of Science. (b) Proposed pathway for tandem cracking-alkylation of polyolefin with *i*-C₅H₁₂. Reprinted with permission from Ref. [21]. Copyright 2023, The American Association for the Advancement of Science.

谱(UV-vis)及NMR等表征手段共同阐明了环戊烷与CO在HZSM-5上的芳构化机理: 首先, 环戊烷在酸性位点形成碳正离子; 随后经历(i) CO插入生成酰基阳离子; (ii) 酰基阳离子与烯烃反应生成不饱和酮; (iii) 不饱和酮发生环化生成甲基取代环戊烯酮; (iv) 该中间体进一步芳构化生成单环芳烃^[80]. 在Ru/Nb₂O₅-ZSM-5双功能催化体系中, PE可在280 °C温和条件下高效转化为轻芳烃, 收率高达67%. 机理研究表明, CO参与PE升级转化涉及C-C键断裂、氢解、CO插入、费托合成(FTS)、普林斯(Prins)反应及芳构化等多步耦合过程(图7a). 模型化合物研究与DFT理论计算进一步揭示了关键步骤为CO插入Ru-烷基物种. 其中, 以辛醇为模型底物, 其转化产物以及PE降解中均以单取代和双

取代芳香烃为主, 区别于甲醇体系的多取代芳烃(图7b), 表明反应主要通过CO插入Ru-烷基中间体路径(图7c). DFT计算进一步证实该路径在热力学上优于传统FTS途径(图7d). 综上, CO的“插入”作用在聚烯烃向轻芳烃转化中具有关键意义. CO插入Ru催化位点上形成的Ru-alkyl物种, 可生成活性含氧中间体和烯烃, 从而显著促进芳构化反应并提高轻芳香烃的选择性^[81].

由于聚烯烃较高的氢碳比限制, 即便采用贵金属催化剂并在高温条件下操作, 芳香烃得率通常难以超过50 wt%. Pan等^[26]构建了Pt/MnOx-ZSM-5双功能催化体系, 在300 °C以下实现了聚烯烃与CO₂的协同转化, 芳香烃得率可达63 wt%, 其中BTX (苯、甲苯和二

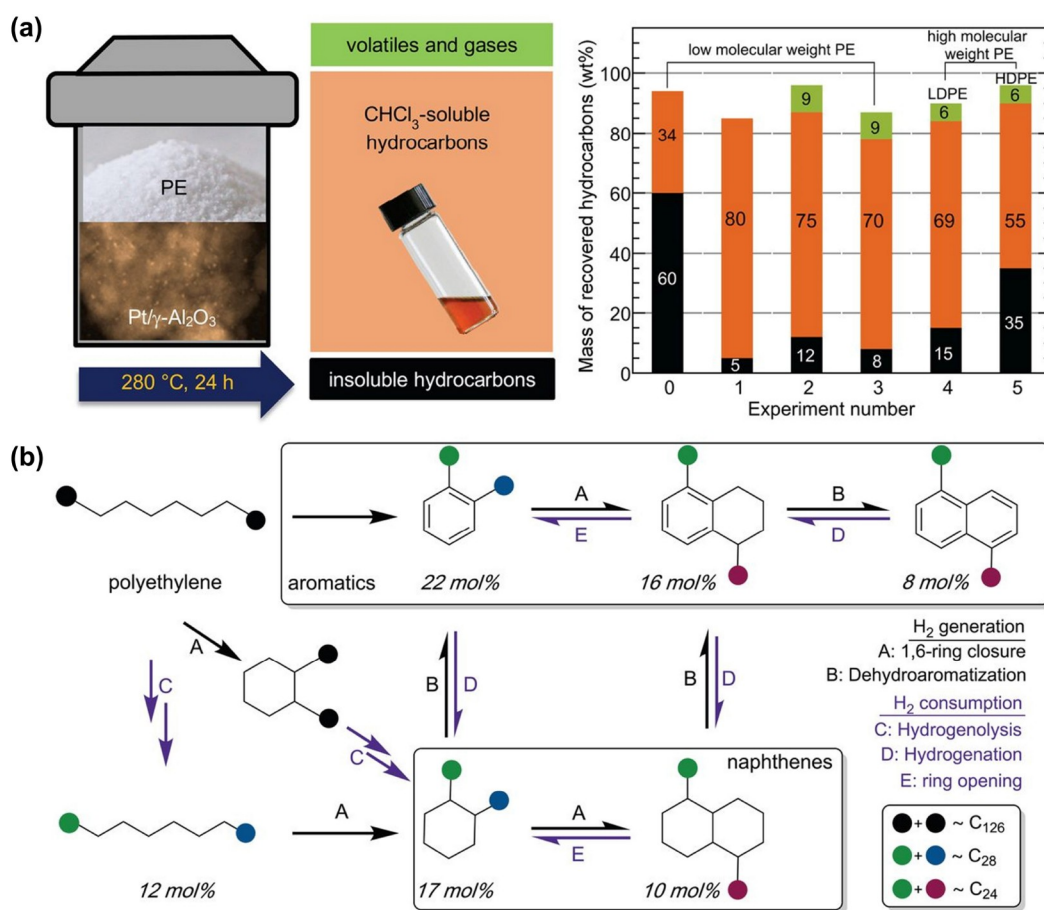


图 5 (网络版彩图) (a) Pt/γ-Al₂O₃催化PE升级转化为液态烷基芳烃示意图. (b) PE通过串联氢解/芳构化(经脱氢环化路径)生成烷基芳烃和烷基环烷烃的反应路径^[32]

Figure 5 (Color online) (a) Upgrading conversion of PE to liquid alkylaromatics over Pt/γ-Al₂O₃ catalyst. (b) Proposed reaction pathway of PE to alkylaromatics and alkyl naphthenes via tandem hydrogenolysis-dehydrocyclization-aromatization. Reprinted with permission from Ref. [32]. Copyright 2020, American Association for the Advancement of Science.

甲苯)占比约60%。在该体系中, CO₂不仅与聚烯烃裂解产生的氢发生反应生成CO, 其中约90%的CO₂进一步参与芳构化过程(图8a)。Zhao等^[25]报道的双催化剂体系在380 °C、无外加氢气和无溶剂条件下, 可将PE与CO₂高效转化为芳香烃和CO。在该体系中, PE首先在HZSM-5上发生芳构化反应并释放氢气, 随后氢气经HZSM-5的Brønsted酸位扩散至CuZnZrOx表面, 与CO₂反应生成碳酸氢盐并进一步加氢生成CO (图8b)。这种协同机制显著增强了芳构化反应, 芳香烃最高产率达62.5 wt%, 其中BTX占比约60%。此外, Cu-Fe₃O₄与Zn/ZSM-5串联催化体系亦被用于PE-CO₂共转化反应, 在400 °C以下实现了高转化率和64.0%的芳香烃选择性。¹³C同位素标记实验进一步证实, CO₂主要通过逆水煤

气变换反应(RWGS)消耗体系中过量氢气生成CO, 从而促进芳香烃的形成^[27]。

3.3 聚烯烃制备烯烃单体

由于聚烯烃主链C-C键具有高度化学惰性, 解聚反应通常需要较高温度将聚合物转化为单体, 从而易诱发活化能更低的副反应并降低烯烃产物的选择性。近期, 有研究利用b轴取向长度可调的ZSM-5沸石作为催化剂, 在280 °C下实现了PE向C₁~C₇烯烃的低温转化, 总收率达74.6%, 其中C₃~C₆烯烃占比高达83.9% (图9)。其优异性能归因于体系中的流动H₂与b轴可控的孔道结构协同促进中间体快速扩散^[82]。Barsu等^[83]以聚烯烃与乙烯发生交叉复分解反应, 在150 °C下实

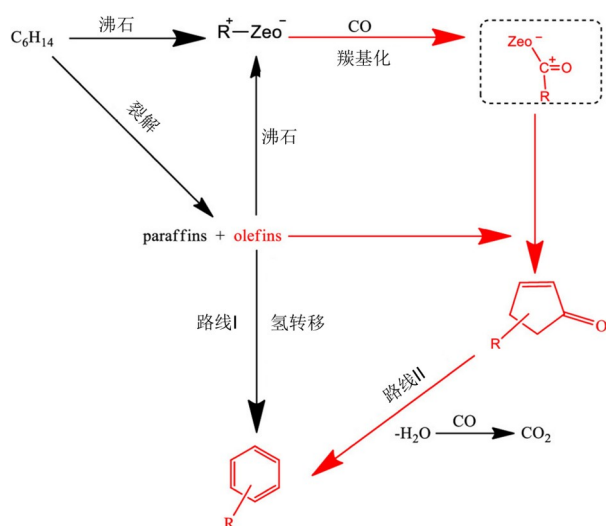


图6 (网络版彩图) HZSM-5催化正己烷与CO偶联转化为芳烃的反应路径^[79]

Figure 6 (Color online) Proposed reaction pathway for coupling of n-hexane and CO to aromatics over HZSM-5. Reprinted with permission from Ref. [79]. Copyright 2020, American Chemical Society.

现了聚烯烃向 C_{12} 烯烃衍生物的选择性转化。该双催化体系包括负责聚烯烃脱氢的 $Ru(CO)_2$ 以及用于交叉复分解的Grubbs催化剂HG-II。反应的关键在于聚烯烃链中的内烯键与乙烯发生复分解。Ma等^[34]报道了一种基于熔融PE层空间限域效应的催化策略,在300 °C温和条件下可获得超过70%收率的 C_3 ~ C_8 轻烯烃。研究表明,PE熔体的流动性及反应条件是决定产物分布的主要因素,而催化剂沸石的孔结构、金属含量及酸性影响相对较小。

相较于制备长链烯烃,将聚烯烃转化为乙烯和丙烯单体更具挑战性。在聚烯烃裂解制乙烯和丙烯的研究中,Conk等^[84]提出了“脱氢-异构化-乙烯解”策略,可在200 °C条件下将聚烯烃选择性转化为丙烯,收率超过80%。该策略首先利用 $[Ir]/NaOtBu$ /叔丁基乙烯体系对PE进行脱氢,或采用Pt/Sn、Pt/Zn多相催化剂在350 °C下实现脱氢处理,以生成不饱和度为0.6%~3.2%的PE内部烯烃单元。随后将其进行串联的异构分解-异构化反应,在Hoveyda-Grubbs $[Ru]$ 催化剂和二聚体 $[Pd]$ 异构化催化剂作用下,与乙烯复分解生成丙烯。然而,该策略无法应用于PP的裂解与单体化。后续研究表明,即使不进行预脱氢处理,也可直接获得不饱和的聚合物链段。如图10所示,在320 °C条件下, WO_3/SiO_2 与 $Na/\gamma-Al_2O_3$ 可将PP裂解为短的不饱和链段,这

些链段可进一步与乙烯复分解,单体收率高达90%以上,主要产物为丙烯和异丁烯^[36]。尽管如此,该方法需消耗乙烯这一关键原料,从而降低整体经济可行性。

PE直接裂解制备乙烯和丙烯是一条重要途径,但难以获得高选择性,其根本原因在于目标反应(生成乙烯、丙烯)与副反应(氢转移、芳构化)共享相同催化位点,且反应条件相近,导致两类反应在动力学上竞争,从而降低主产物选择性。Hu等^[37]采用电加热时空调控策略,通过优化瞬态加热时间(0.11 s内升至600 °C)抑制副反应,使丙烯的产率提升至36%。Bi等^[38]提出KDRC策略,利用串联反应器与双沸石催化剂(LSP-Z100与P-ZSM-5)实现PE向乙烯、丙烯的高效转化,碳摩尔收率高达79%,且无需贵金属、外源氢气及烯烃。该策略在第一阶段(260 °C)将PE裂解为丁烯、戊烯等中间体;第二阶段(540 °C)通过二聚-β裂解路径将其转化为目标产物。同步辐射真空紫外光电离质谱(SVUV-PIMS)在反应过程中检测到 C_8 中间体,并利用原位NPD研究 C_8 与分子筛的酸性位点的相互作用,进一步证明 C_4/C_5 烯烃先经二聚生成 C_8 ,再经β裂解形成乙烯与丙烯。动力学分析表明,KDRC通过解耦裂解步骤与再耦合二聚-裂解反应路径,有效抑制了烷烃与芳烃等副产物的生成,提升了乙烯和丙烯选择性(图11)。

3.4 聚烯烃制备含氧、氮的化学品

碳氢化合物氧化生成醇、酮、羧酸及酯类等官能化合物是重要的催化转化途径。然而,在低温条件下实现 sp^3 C-H键的选择性氧化仍面临挑战。传统C-H键活化通常依赖高温及高能量输入,易产生焦炭并导致目标产物选择性偏低。因此,开发新型高效催化剂具有重要意义。目前用于烷烃氧化的典型催化体系包括N-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)^[85]、负载于多孔氮掺杂碳上的钯纳米颗粒($Pd@N$)^[86]以及多金属纳米簇($Cu-Pt-Au$)^[87]等。在自然条件下,聚烯烃在空气和紫外光照下也会生成氧自由基,进而形成过氧化物以及含羰基、羧基的衍生物。基于类似原理,Wang等^[88]采用硝酸为氧化剂,在140 °C条件下将混聚聚烯烃氧化为含硝基的长链多元羧酸。即使在复杂混杂体系中,该方法仍表现出良好的适用性,所得氧化产物具有相近的分子量与官能团分布。Jiao等^[89]进一步开发了以氧气或空气为氧化剂、过渡金属为催化剂,在温和条件下实现聚烯烃氧化降解的方法。在120 °C、氧气存在下

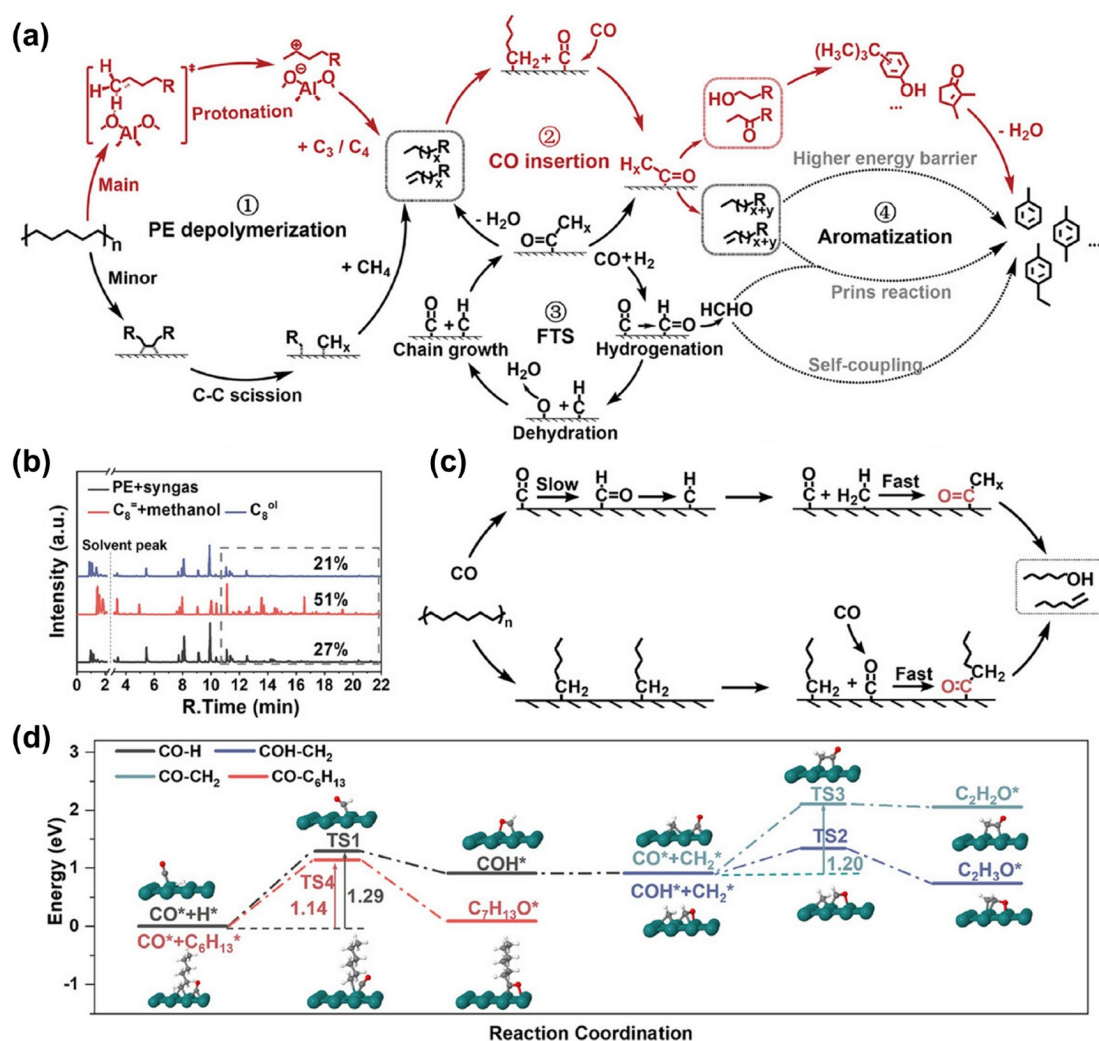


图 7 (网络版彩图) (a) Ru/Nb₂O₅和ZSM-5催化PE与CO裂解-芳构化反应路径. (b) ZSM-5和Nb₂O₅催化辛醇(C₈OH)转化、辛烯(C₈)与甲醇共反应及ZSM-5和Nb₂O₅在合成气条件下的PE降解的液体产物GC图谱; PE降解(27%)与辛醇转化(21%)所得的多取代芳香烃(如四甲基苯)产物分布相似, 而辛烯与甲醇共反应(51%)分布明显不同, 对应Prins反应路径. (c) CO插入烷基及FTS初始碳链增长步骤示意图. (d) CO插入烷基与FTS初始碳链增长的热力学对比^[81]

Figure 7 (Color online) (a) Proposed reaction pathways for the cracking-aromatization of PE with CO over Ru/Nb₂O₅ and ZSM-5. (b) GC spectra of liquid products from octanol (C₈OH) conversion, octene (C₈) co-conversion with methanol over ZSM-5 and Nb₂O₅ catalysts, and PE degradation under syngas over Ru/Nb₂O₅ and ZSM-5 catalysts; the product distributions of polysubstituted aromatics (e.g., tetramethylbenzene) for PE degradation (27%) and octanol conversion (21%) are very similar, whereas octene co-conversion with methanol (51%) shows a markedly different distribution corresponding the Prins reaction pathway. (c) Scheme of CO insertion into alkyl species and initial chain growth of Fischer-Tropsch process. (d) Thermodynamic comparison between CO insertion on alkyls and initial chain growth of Fischer-Tropsch process. Reprinted with permission from Ref. [81]. Copyright 2025, John Wiley and Sons.

反应48 h, 聚乙烯可转化为乙酸、甲酸及C₄~C₇二羧酸(主要为琥珀酸和戊二酸), 收率分别为5.5%、9.7%和16.2%。对照实验表明, Co/Mn/Br三元体系中, Co是氧化的关键活性组分, 而Mn和Br主要促进聚合物长链断裂; 此外, HBr能提高Co与Mn在溶液中的溶解度, 从而提升催化效率。Huang等^[90]采用类似的氧化策略, 在

1.5 MPa空气和160 °C下选择性地PE转化为低分子量脂肪族二羧酸, 收率超过85%。反应初期, 主链C-H键受热生成烷基自由基(R·), 随后与氧气反应形成过氧自由基(RO₂·); RO₂·经氢提取生成氢过氧化物(ROOH), ROOH进一步裂解为烷氧自由基(RO·), 继而氧化为最终的羧酸产物。TiO₂的引入促进过氧化物

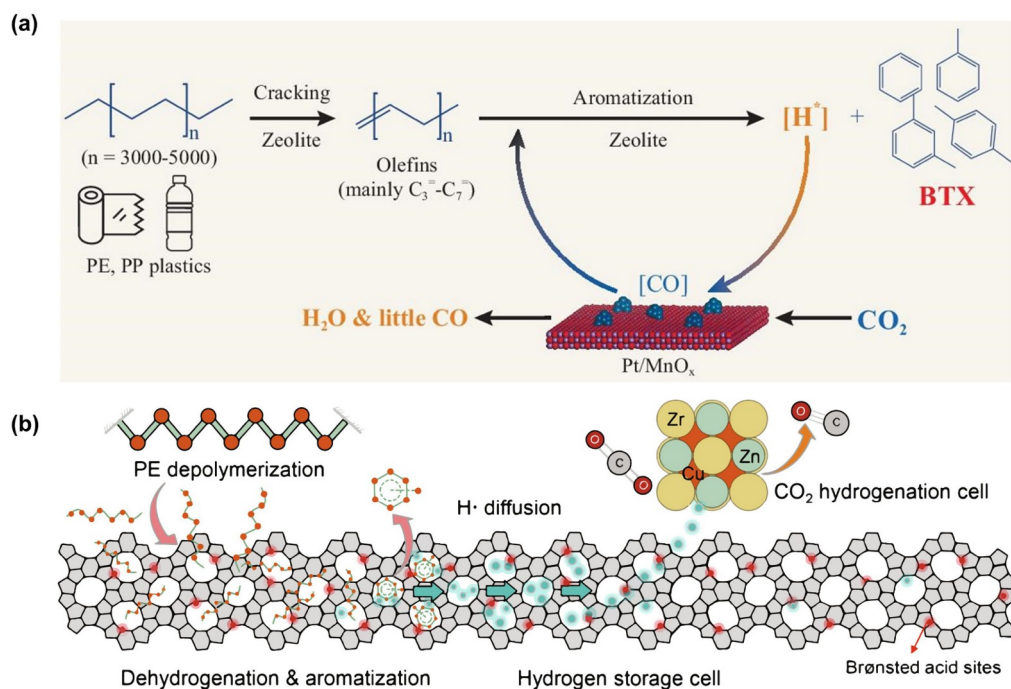


图8 (网络版彩图) (a) 双功能Pt/MnO_x-ZSM-5催化CO₂促进聚烯烃升级转化为芳香烃(BTX)的反应路径^[26]. (b) HZSM-5和CuZnZrOx催化剂Brønsted位点上PE-CO₂共转化过程中的氢捕获与CO₂加氢路径^[25]

Figure 8 (Color online) (a) Proposed reaction pathway for CO₂-facilitated upcycling of polyolefins to aromatics (BTX), catalyzed by a bifunctional Pt/MnO_x-ZSM-5 catalyst. Reprinted with permission from Ref. [26], under a Creative Commons CC-BY 4.0 license. (b) Proposed pathway for hydrogen capture and CO₂ hydrogenation during PE-CO₂ co-conversion in the presence of Brønsted acid sites of HZSM-5 and CuZnZrOx catalyst. Reprinted with permission from Ref. [25]. Copyright 2024, American Association for the Advancement of Science.

形成, 而Ru则负责活化O₂生成活性氧物种. 考虑到Ru等贵金属成本较高, Huang等^[91]进一步探讨了分子筛在类似体系中的应用. 结果表明, ZSM-5分子筛可在160 °C、1.5 MPa空气下将聚乙烯氧化为C₄~C₁₇二元酸, 且其酸量越高催化活性越强. 与催化裂解机制相似, ZSM-5通过Brønsted酸位点活化C-H键生成C⁺中间体, 该中间体易被活性氧进攻生成醇类等中间体, 最终进一步氧化形成目标二元酸产物.

相较于获得含氧化学品的混合物, 定向生成单一高值产物更具吸引力. Sullivan等^[92]提出了一种串联化学氧化与生物转化的策略(图12a). 首先, 在Co和Mn乙酸盐催化下, NHPI生成自由基物种, 该自由基从聚合物主链的C-H键中抽取氢原子形成R·. 随后, R·与O₂反应生成RO₂·, RO₂·进一步分解为RO·. RO·经β断裂发生C-C键裂解, 从而形成含氧中间体. 随后, 通过恶臭假单胞菌可将这些含氧中间体转化为β酮己二酸酯或聚羟基链烷酸酯, 实现从混合塑料到单一高值产物的高效转化. “催化裂解-氢甲酰化”的两步法亦可实现聚烯

烃升级为醛类化学品. Huber等^[93]采用该方法, 首先在500 °C、停留时间20 s的流化床反应器中快速裂解聚烯烃, 获得>60 wt%的热解油, 其中34%~50%为单烯烃. 随后, 以Co₂(CO)₈为催化剂, 在120 °C、70 bar合成气(CO:H₂=1)条件下对热解油进行氢甲酰化反应, 醛的收率超过60 wt%. 含氮化学品在药物、农用化学品及精细化工领域具有重要应用价值. Jiao等^[94]提出了一种聚烯烃塑料的氮化升级方法, 以Fe(acac)₃为催化剂, 在180 °C、25 bar O₂条件下将PP与CO(NH₂)₂转化为乙酰胺、乙腈和丙酮(图12b), 为聚烯烃向含氮高值化学品的定向转化提供了新的路径.

在废旧聚烯烃升级为小分子化学品的多种转化路径中, 相较于传统热催化工艺, 这类方法通常具有较低的反应温度(多数<400 °C)和较高的产物选择性. 然而, 不同升级路线仍面临各自的技术瓶颈. 在催化裂解制备燃油或石蜡过程中, 往往依赖对空气和水分高度敏感的有机金属配合物催化剂, 导致催化剂成本较高、循环回收效率有限, 从而制约其经济可行性. 氢解或

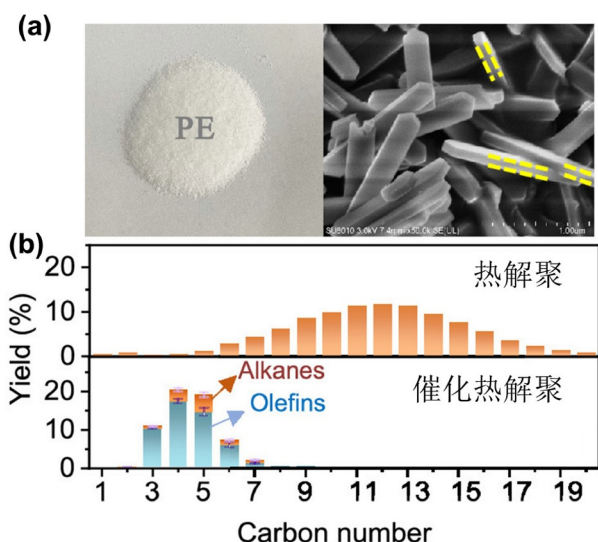


图 9 (网络版彩图) (a) 聚乙烯粉末图片及s-ZSM-5的扫描电子显微镜(SEM)图像. (b) 440 °C下PE传统热解与280 °C下s-ZSM-5催化解聚的碳氢产物分布^[82]

Figure 9 (Color online) (a) Photograph of the powder PE and scanning electron microscopy (SEM) image of the s-ZSM-5. (b) Hydrocarbon distribution of the products from PE conventional thermal depolymerization at 440 °C and catalytic depolymerization over s-ZSM-5 at 280 °C. Reprinted with permission from Ref. [82]. Copyright 2022, American Chemical Society.

加氢裂化策略通常需要在高压氢气条件下进行, 对反应器设计及运行安全性提出了更高要求, 且在多数情况下, 价格昂贵的贵金属催化剂表现出显著优于非贵金属的催化活性.

在聚烯烃向芳烃转化的路径中, 普遍存在产物分布较宽、目标产物选择性有限的问题, 往往需要复杂的后处理步骤进行分离纯化, 同时该类工艺通常要求较高的催化剂与原料比. 相比之下, 聚烯烃转化为烯烃单体通常依赖贵金属催化剂, 并需引入乙烯等共反应物, 进一步增加了工艺复杂性. 聚烯烃制备含氧或含氮化学品在拓展产品附加值方面具有较大潜力, 但杂原子(氧、氮)的引入往往显著提高了反应过程的复杂性与安全风险.

4 聚烯烃到新型聚合物

将废旧塑料升级转化为具有更高经济价值的新型聚合物已引起广泛关注. 目前主要有两类策略: 一是对废弃塑料直接进行化学改性, 以获得具备新功能的聚合物材料; 二是将聚合物解聚为单体, 经化学修饰后

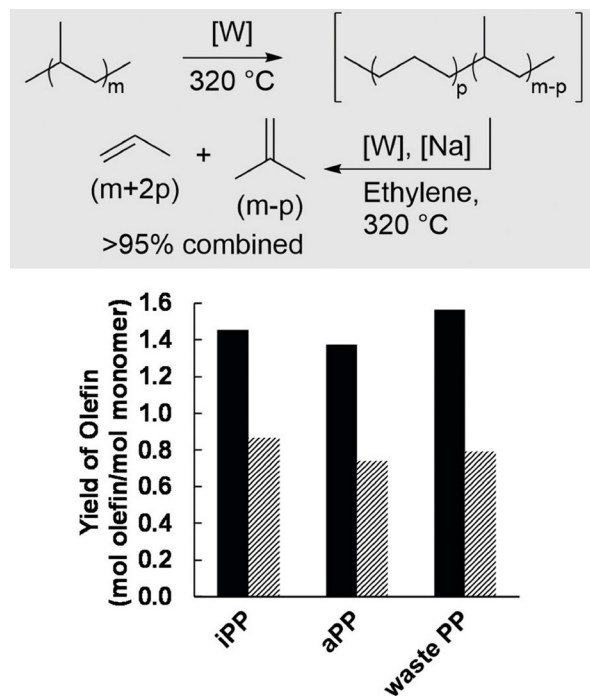


图 10 传统商业PP塑料和废旧PP塑料裂解-异构化乙烯解聚产率: PP (1.00 g、23.8 mmol单体单位)、 WO_3/SiO_2 (400.0 mg、0.1075 mmol W)和 $\text{Na}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (400.0 mg、1.740 mmol Na)在320 °C、15.0 bar乙烯(175 mmol)下反应90 min^[36]

Figure 10 Yields of cracking and isomerizing ethenolysis on various examples of commercial and waste polypropylene: PP (1.00 g, 23.8 mmol of monomer units), WO_3/SiO_2 (400.0 mg, 0.1075 mmol W), and $\text{Na}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (400.0 mg, 1.740 mmol Na) heated to 320 °C under 15.0 bar of ethylene (175 mmol) for 90 min. Reprinted with permission from Ref. [36]. Copyright 2024, The American Association for the Advancement of Science.

再聚合生成性能更优的材料.

聚合物改性通常通过自由基接枝、氯化、氯磺化、氧化和交联等反应向聚合物引入特定功能基团^[95-97]. 对于聚烯烃而言, 传统化学改性虽然能够赋予材料新的功能, 但往往会破坏其结晶结构, 从而显著削弱其机械性能. 因此, 实现功能提升的同时保持材料力学性能, 是聚烯烃升级为新型聚合物的关键挑战. Leibfarth等^[98]提出了一种选择性修饰半结晶聚烯烃凝胶中无定形区域的方法. 基于 O -烯烃羟胺酯试剂的高反应性与有限链断裂特性, 该策略通过硫代磷酸盐自由基的快速转移, 实现多种官能团的高效引入. 其中, N -叔丁基酰胺($\sim 110 \text{ kcal mol}^{-1}$)较高的键解离自由能为活化聚乙烯中95~100 kcal mol^{-1} 的脂肪族C-H键提供了热力学驱动力. 经区块式官能化改性后,

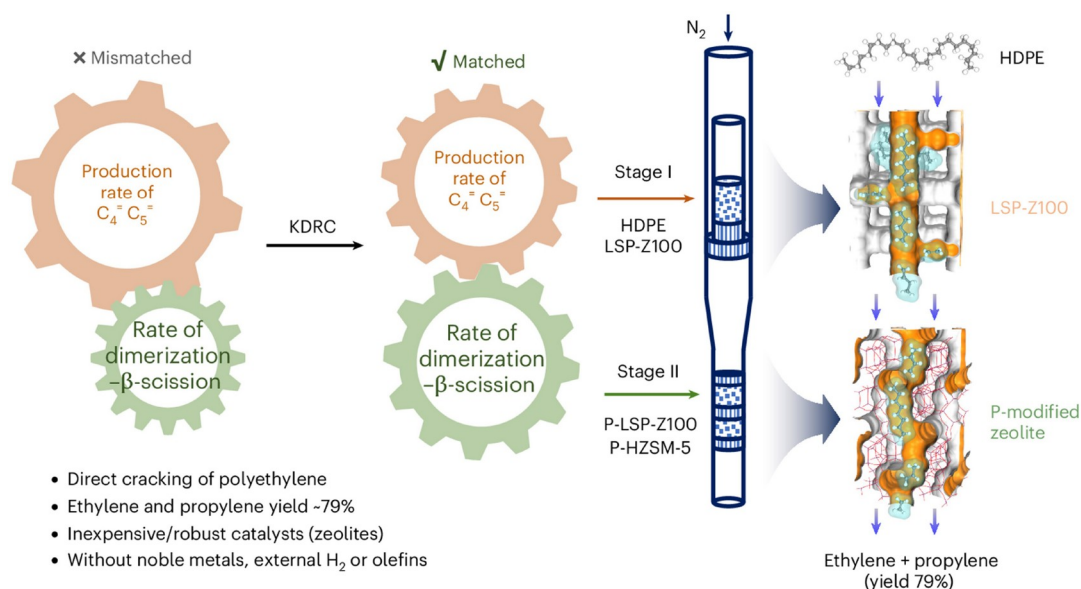


图 11 (网络版彩图) 聚烯烃经KDRC策略生成乙烯和丙烯的反应路径。该策略通过对接丁烯/戊烯的生成与二聚- β -断裂过程提升乙烯和丙烯的产率^[38]

Figure 11 (Color online) Proposed reaction pathways for ethylene and propylene production from polyolefins via KDRC strategy. The KDRC strategy aligns the formation of butene and pentene with dimerization- β -scission to enhance yields of ethylene and propylene. Reprinted with permission from Ref. [38], under a Creative Commons CC-BY 4.0 license.

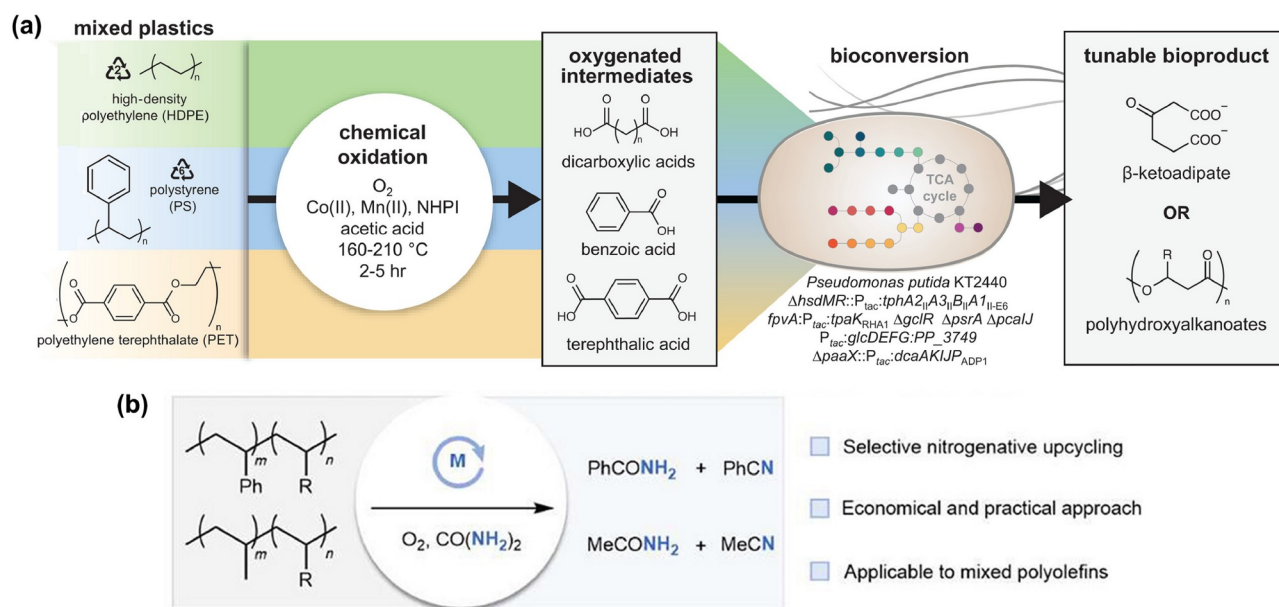


图 12 (网络版彩图) (a) 串联化学氧化-生物转化升级混合塑料示意图^[92]。(b) 废聚烯烃选择性升级转化为高价值含氮化合物^[94]

Figure 12 (Color online) (a) Schematic of tandem chemical oxidation and bioconversion for mixed plastic waste upcycling. Reprinted with permission from Ref. [92]. Copyright 2022, The American Association for the Advancement of Science. (b) Selective upcycling of waste polyolefins to high-value nitrogen-containing compounds. Reprinted with permission from Ref. [94]. Copyright 2024, American Chemical Society.

聚烯烃的结晶度、晶粒尺寸、拉伸模量与屈服强度均明显优于随机改性材料。由于聚烯烃功能化受限于

链上可引入取代基的种类, Hartwig等^[99]进一步开发了铜催化的聚乙烯胺化方法, 他们在CuI/1,10-菲咯啉

催化体系下, 以苯甲酰胺为氮源、DTBP为氧化剂, 在 120 °C 即可获得含酰胺极性基团的单功能或双功能聚乙烯材料(图13). 串联脱氢、异构化及氢甲酰化等可以将醛或醇官能团引入到 n -烷烃或PE中^[100,101]. Cao等^[101]报道了一种顺序催化过程实现PE到氧化聚乙烯(OPE). 即Ir催化PE脱氢得到不饱和PE, 随后在合成气参与下进行Rh催化的氢甲酰化或Rh/Ru催化的还原性氢甲酰化处理不饱和PE. 该催化过程PE均未发生链断裂和交联. 烯烃、醛基及醇基的引入显著改善了材料的力学性能, OPE的韧性显著高于PE. 热重分析(TGA)结果显示, OPE样品具有良好的热稳定性且断裂伸长率高出PE的6.9倍. 此外, 醛、醇等官能团的引入降低了疏水性PE的表面张力并改善了表面性质. 因此, OPE在相容剂、荧光材料和光降解等领域展现出优异的潜在应用价值. 除在聚烯烃链上引入含氧官能团外, 加入超分子动态交联剂对混合塑料升级回收取得了明显的进展. Cooper等^[102]将基于氨基甲酸酯的动态键引入到端羟基官能化HDP大分子单体, 合成具有可控键间距的模型HDPE动态聚合物. 差示扫描量热法(DSC)与X射线散射(SAXS/WAXS)分析结果表明, 动态键的引入会降低聚合物的结晶度与熔点. 利用键间间距分布及动态键的尺寸与密度, 通过理论模型便可预测各聚合物的结晶度、熔点及晶片层厚度. 以上结果说明键间间距分布是决定此类材料结晶行为的关键因素. 流变学测试结果表明动态HDPE聚合物比不含动态键的HDPE表现出更高的储能模量(G')

平台. 拉伸测试结果进一步证实了含有动态键的HDPE的拉伸延展性和冲击韧性大幅提高. Chen等^[103]提出了一种基于超分子动态交联的混合塑料回收升级策略, 仅使用少量包含两类功能基团(参与超分子动态交联和接枝到聚合物的功能团)的小分子交联剂, 可以直接升级回收不同极性聚合物混合物. 重要的是得到的共混物不仅具有较高的热稳定性, 同时其高温抗蠕变能力和拉伸韧性也显著提升. 芳香族磺酰叠氮化物(ASA)也被用作动态交联剂以用于塑料回收利用. ASA在热诱导下产生单线态氮烯, 其能够高效插入脂肪族和芳香族的C-H键, 从而实现聚合物链之间的动态交联. 经动态交联的聚合物具有显著提高的机械性能、蠕变抗性及氧化稳定性. 共混材料的力学性能明显提高. 例如, LDPE/聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯(PETg)体系的断裂伸长率和韧性分别提升了203%和276%, HDPE/iPP体系的断裂伸长率和韧性分别提升了297%和247%^[104].

Tang等^[105]设计了一类兼具聚烯烃结构特征与性能优势的新型材料. 他们采用末端含官能团的链转移试剂 $\text{Zn}[(\text{CH}_2)_6\text{OTIPS}]_2$, 通过乙烯/ α -烯烃配位链转移聚合, 在反应终止步骤中引入琥珀酸单乙酯酰氯($\text{ClCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$), 成功合成 α -羟基- ω -酯基AB型遥爪聚烯烃大分子单体. 通过调控反应时间, 可获得数均分子量 M_n 在0.6~6.1 kg/mol范围内的聚合物. 该材料在低温耐受性、热稳定性和力学性能方面与传统聚烯烃相似, 同时由于酯基的引入, 其可在150 °C下通过

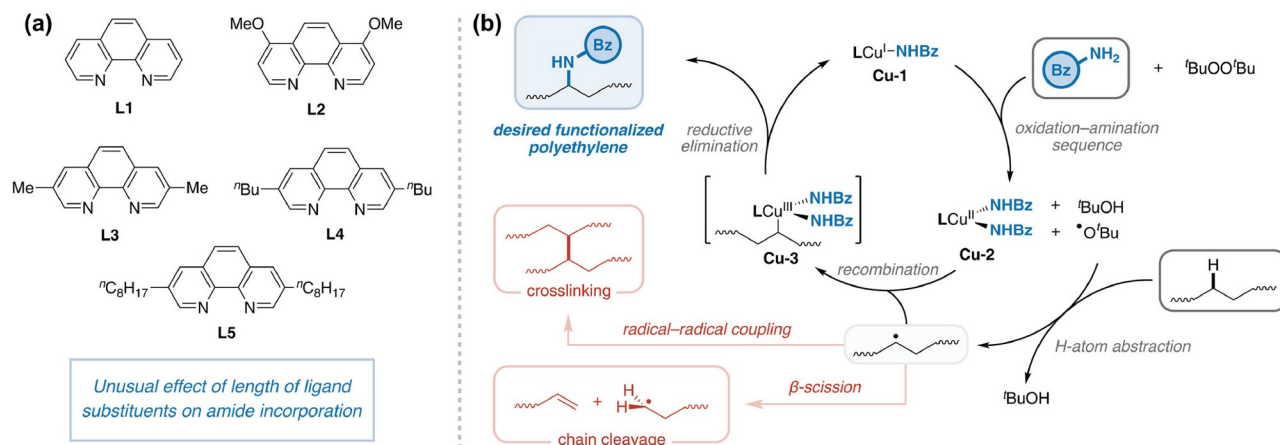


图 13 (网络版彩图) (a) 可实现酰胺引入范围. (b) 聚乙烯催化胺化反应路径^[99]

Figure 13 (Color online) (a) Illustration of the range of amide incorporations accessible. (b) Proposed reaction pathway for catalytic amination of polyethylene. Reprinted with permission from Ref. [99]. Copyright 2023, The American Association for the Advancement of Science.

甲醇无催化醇解实现高效化学循环利用。Hou等^[106]报道了一种制备硫醚功能化聚烯烃的新策略。在半夹心钨催化剂和 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{b}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 助催化剂作用下, 于20 °C条件实现2-甲基硫代苯基丙烯(MeSP)与乙烯的共聚。材料的结构与形貌通过NMR、DFT计算、广角X射线衍射(WAXD)、小角SAXS及扫描透射电子显微镜(STEM)等技术进行了系统分析。STEM图像显示, 该共聚物中均匀分布着直径约10 nm的亮白色纳米晶域, 呈典型纳米相分离结构。

NMR表征表明共聚物由29 mol% 2-苯基硫代苯基丙烯-乙烯交替(PhSP-alt-E)序列、43 mol% 乙烯-乙烯(E-E)序列以及28 mol% PhSP-E-E序列(平均重复单元数 $n=4.2$)组成; DFT计算进一步确认, 由于位阻与能垒较高, 连续插入PhSP难以发生。WAXD在特定 q 值处观察到对应正交聚乙烯微晶的衍射峰, 计算得到其结晶度为0.19%。SAXS在散射矢量(q)= $0.2\sim 0.3\text{ nm}^{-1}$ 处呈现宽散射峰, 证实其无序相分离结构, 并得到平均长周期30.8 nm、域直径10.0 nm。该共聚物最终表现出优异的电学器件性能^[106]。

5 总结与展望

废弃聚烯烃是废塑料中占比最高的聚合物, 同时也是潜在的重要碳氢资源。目前已实现工业化应用的机械回收技术在应对未来日益增长的塑料废弃物处理需求方面仍存在明显局限, 其主要受限于材料性能劣化、混合废弃塑料难以分离以及对热固性塑料和复杂制品体系适应性不足等问题。同时, 由于聚烯烃主链由化学惰性C-C键构成, 其高效转化依赖于可控的化学升级回收技术。近年来, 多种新兴催化策略实现了聚烯烃在较温和条件下向功能材料、高值小分子及新型聚合物的转化, 展现出良好的应用潜力。然而, 这些升级回收策略在迈向工业化应用过程中仍面临诸多挑战。一方面, 从技术层面看, 部分催化升级路径对反应条件和催化体系提出了较高要求。例如, 在聚烯烃氢解升级策略中, 通常需要使用贵金属催化剂并在高压氢气环境下运行, 这不仅增加了成本投入, 也对反应设备的安全性和稳定性提出了更高要求; 而烯烃复分解等转化路径多依赖均相有机金属配合物催化剂, 其回收与循环使用仍然具有较大难度。另一方面, 从经济与工程角度看, 实际废弃聚烯烃多以混合塑料形式存

在, 分拣过程本身伴随显著的能耗和成本投入, 同时多产物体系的分离与纯化也往往需要复杂的后处理步骤, 进一步制约了整体工艺的经济可行性。因此, 面向废弃聚烯烃的高值化利用, 如何在降低能耗与成本的同时实现定向解聚与精准转化, 仍然是亟需解决的关键科学与工程问题。

(1) C-C/C-H键的活化与选择性断裂仍是聚烯烃定向升级的核心难题。例如, 在PE催化转化制短链烯烃体系中, 生成目标产物(乙烯或丙烯)的反应与副反应(芳构化和氢转移)都在酸性位点上进行。因此, 开发高活性、高选择性和可在温和条件下运行的催化剂体系仍是本领域的研究重点。

(2) 聚烯烃向功能材料的升级往往依赖极高温(约1000 °C)的超快热处理。尽管生命周期评估表明其具有一定的优势, 但高温工艺对设备要求高, 且产物附加值有限, 同时该研究策略仍处在研究初期, 需要进一步优化工艺路线。

(3) 聚烯烃解聚为小分子时产物分布较宽, 单一产物难以获得。尽管多步耦合策略可提高选择性, 但体系往往依赖对空气和水分敏感的有机金属或贵金属催化剂, 显著降低经济可行性。如PE与PP的氢解、芳构化及烯烃复分解策略主要依赖Ir、Ru、Pt等贵金属催化剂, 但其高成本及复杂反应条件下的稳定性问题严重制约了实际放大和工业应用。相比之下, 基于Co、Ni等非贵金属催化剂升级策略在成本控制方面具有明显优势。因此, 开发高效、稳定且低成本的催化剂体系至关重要。

(4) 聚烯烃升级为新型聚合物时需在功能基团引入与材料结晶度、力学性能之间取得平衡。未来需探索更高效、选择性更强的化学修饰策略, 以实现性能与结构的协同优化。

(5) 聚烯烃的大分子特征使其催化转化体系复杂。未来亟需借助先进原位表征技术(如NMR、SVUV-PIMS等)深入解析催化活性中心、关键中间体及定向转化机制, 为催化剂设计提供理论基础。

(6) 实际废弃塑料通常以混合塑料的形式存在, 如PP、PE、聚氯乙烯(PVC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚苯乙烯(PS)以及聚酯类塑料(如聚碳酸酯(PC)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET))等共存。然而, 现有升级回收策略在处理混合塑料体系方面仍面临显著挑战。例如, PVC中氯元素的存在不仅导致其热稳定

性显著低于PE, 还会在热化学转化过程中对氢解体系中常用的贵金属催化剂(如Pt)产生毒化作用, 从而引发催化剂失活. 因此, 开发能够耐受杂质、适用于混合塑料体系的高效催化体系, 是推动废塑料升级回收实现规模化与工业化的关键发展方向.

(7) 除热化学升级回收技术外, 生物催化、电催化

及光催化等新兴策略近年来亦被用于促进聚合物的高效降解与升级转化^[107~109]. 其中, 生物催化技术在 PET 塑料降解方面已展现出较高的效率, 并通过“化学氧化-生物催化”串联工艺, 实现了混合塑料体系(如 PET、PE 及 PS)向 β -酮己二酸等高值化学品的协同转化, 显示出在处理复杂混合塑料方面的潜在优势.

参考文献

- Geyer R, Jambeck JR, Law KL. *Sci Adv*, 2017, 3: e1700782
- Coates GW, Getzler YDYL. *Nat Rev Mater*, 2020, 5: 501–516
- Lovás P, Hudec P, Jambor B, Hájeková E, Horňáček M. *Fuel*, 2017, 203: 244–252
- Kassargy C, Awad S, Burnens G, Kahine K, Tazerout M. *Fuel*, 2018, 224: 764–773
- Saeaug K, Phusunti N, Phetwarotai W, Assabumrungrat S, Cheirsilp B. *Waste Manage*, 2021, 127: 101–111
- Lu M, Wang S, Su M, Weng Z, Zheng J, Gupta NK, Cai K, Shou Z, Ke Q. *Ind Eng Chem Res*, 2025, 64: 5765–5781
- Yan Y, Lin Z, Xu B, Wang Y. *Environ Sci Technol*, 2025, 59: 20817–20828
- Jeong W, Nam H, Shin H, Hwang S, Lee J, Lee D, Kim HJ, Ahn J, Han TH. *Adv Sci*, 2025, 12: 2416978
- Lee WT, van Muyden A, Bobbink FD, Mensi MD, Carullo JR, Dyson PJ. *Nat Commun*, 2022, 13: 4850
- Rejman S, Reverdy ZM, Bör Z, Louwen JN, Rieg C, Dorresteyn JM, van der Waal JK, Vogt ETC, Vollmer I, Weckhuysen BM. *Nat Commun*, 2025, 16: 2980
- Dong Z, Chen W, Xu K, Liu Y, Wu J, Zhang F. *ACS Catal*, 2022, 12: 14882–14901
- Wang M, Gao Y, Yuan S, Deng J, Yang J, Yan J, Yu S, Xu B, Ma D. *Nat Chem Eng*, 2024, 1: 376–384
- Mason AH, Motta A, Das A, Ma Q, Bedzyk MJ, Kratish Y, Marks TJ. *Nat Commun*, 2022, 13: 7187
- Yan J, Li G, Lei Z, Yuan X, Li J, Wang X, Wang B, Tian F, Hu T, Huang L, Ding Y, Xi X, Zhu F, Zhang S, Li J, Chen Y, Cao R, Wang X. *Nat Commun*, 2025, 16: 2800
- Wang Y, Hu Q, Qian S, Zhao J, Cheng Y, Ma J, Zhang J, Niu Z. *Nat Commun*, 2025, 16: 7821
- Qiu Z, Lin S, Chen Z, Chen A, Zhou Y, Cao X, Wang Y, Lin BL. *Sci Adv*, 2023, 9: eadg5332
- Liu S, Kots PA, Vance BC, Danielson A, Vlachos DG. *Sci Adv*, 2021, 7: eabf8283
- Sun M, Zhu L, Liu W, Zhao X, Zhang Y, Luo H, Miao G, Li S, Yin S, Kong L. *Sustain Energy Fuels*, 2022, 6: 271–275
- Wang S, Wang W, Chu M, Gao D, Wang Y, Lv Y, Wang R, Song L, Zhao H, Chen J, Chen G. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202409288
- Jia X, Qin C, Friedberger T, Guan Z, Huang Z. *Sci Adv*, 2016, 2: e1501591
- Zhang W, Kim S, Wahl L, Khare R, Hale L, Hu J, Camaioni DM, Gutiérrez OY, Liu Y, Lercher JA. *Science*, 2023, 379: 807–811
- Gao Z, Wang Y, Yuan L, Shi X, Shang Y, Jiang J, Zhang M, Fang S, Zhang W, Liu Y. *Nat Sustain*, 2024, 7: 1691–1698
- Yang J, Dong Q, Zhang C, Zhang W, Miscall J, Brozena AH, Chen J, Liu N, Li T, Liu F, Nascimento CA, Dantas B, Zhang B, Mumtaz F, Liu Z, Liu S, Du Y, Wang Z, Pang Z, Liu D, Huang J, Lima FV, Pan X, Ju Y, Fu K, Hu S, Beckham GT, Hu L. *Nat Chem Eng*, 2025, 2: 424–435
- Cen Z, Han X, Lin L, Yang S, Han W, Wen W, Yuan W, Dong M, Ma Z, Li F, Ke Y, Dong J, Zhang J, Liu S, Li J, Li Q, Wu N, Xiang J, Wu H, Cai L, Hou Y, Cheng Y, Daemen LL, Ramirez-Cuesta AJ, Ferrer P, Grinter DC, Held G, Liu Y, Han B. *Nat Chem*, 2024, 16: 871–880
- Liu Y, Ma B, Tian J, Zhao C. *Sci Adv*, 2024, 10: eadn0252
- Ding Y, Zhang S, Liu C, Shao Y, Pan X, Bao X. *Natl Sci Rev*, 2024, 11: nwae097
- Chen W, Jiao Y, Liu Y, Wang M, Zhang F, Ma D. *CCS Chem*, 2024, 6: 1422–1429
- Zeng L, Yan T, Du J, Liu C, Dong B, Qian B, Xiao Z, Su G, Zhou T, Peng Z, Wang Z, Li H, Zeng J. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202404952
- Qian K, Tian W, Yin L, Yang Z, Tian F, Chen D. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 339: 123159
- Li R, Zhang Z, Liang X, Shen J, Wang J, Sun W, Wang D, Jiang J, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 16218–16227
- Duan J, Wang H, Li H, Liu L, Fan K, Meng X, Zhang Z, Wang L, Xiao FS. *EES Catal*, 2023, 1: 529–538
- Zhang F, Zeng M, Yappert RD, Sun J, Lee YH, LaPointe AM, Peters B, Abu-Omar MM, Scott SL. *Science*, 2020, 370: 437–441

- 33 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
- 34 Dong Z, Peng B, Xiao N, Chen W, Lei T, Wang M, Li C, Zhang R, Qin Z, Liu X, Wen X, Li M, Ma D, Zhang F. *Nat Commun*, 2025, 16: 7964
- 35 Selvam E, Yu K, Ngu J, Najmi S, Vlachos DG. *Nat Commun*, 2024, 15: 5662
- 36 Conk RJ, Stahler JF, Shi JX, Yang J, Lefton NG, Brunn JN, Bell AT, Hartwig JF. *Science*, 2024, 385: 1322–1327
- 37 Dong Q, Lele AD, Zhao X, Li S, Cheng S, Wang Y, Cui M, Guo M, Brozena AH, Lin Y, Li T, Xu L, Qi A, Kevrekidis IG, Mei J, Pan X, Liu D, Ju Y, Hu L. *Nature*, 2023, 616: 488–494
- 38 Bi T, Chen Y, Lin L, Han X, Pan Y, Liu C, Cen Z, Luo C, Wen W, Zulfiqar H, Zheng X, Manuel P, Li Q, Wu N, Xiang J, Yang S, Han B. *Nat Chem Eng*, 2025, 2: 650–661
- 39 Zhang Q, He J, Wei X, Shen C, Ye P, An W, Liu X, Li H, Xu S, Su Z, Wang YZ. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202407510
- 40 Cho SM, Chang H, Park S. *Chem Eng J*, 2024, 499: 155769
- 41 Zhao Y, Li D, Jiang X. *Eur J Org Chem*, 2023, 26: e202300664
- 42 Plummer CM, Li L, Chen Y. *Polym Chem*, 2020, 11: 6862–6872
- 43 Chang Y, Xiao Y, Sun M, Gao W, Zhu L, Wang Q, Wang WJ, Li BG, Liu P. *Macromolecules*, 2024, 57: 9943–9949
- 44 Zhan J, Dai R, Cong R, Dan Y, Luo H, Zhou H, Xia L, Zhang S, Wang H. *Green Chem*, 2025, 27: 3398–3412
- 45 Sun S, Huang W. *JACS Au*, 2024, 4: 2081–2098
- 46 Xu S, Tang J, Fu L. *Langmuir*, 2024, 40: 3984–4000
- 47 Wang H, Huang S, Tsang SCE. *Chem Commun*, 2025, 61: 1496–1508
- 48 Mai J, Fan Y, Lin Y, Liu S. *ChemSusChem*, 2025, 18: e202500071
- 49 Kim J, Sun S, Kim D, Park BG, Lee H, Huang W, An K. *Chem Catal*, 2024, 4: 101076
- 50 Kwon T, Jeong H, Kim M, Jung S, Ro I. *Langmuir*, 2024, 40: 17212–17238
- 51 Qin J, Wu F, Dou Y, Zhao D, Hélix-Nielsen C, Zhang W. *Adv Mater*, 2025, 37: 2418138
- 52 Chen H, Wan K, Zhang Y, Wang Y. *ChemSusChem*, 2021, 14: 4123–4136
- 53 Zhang W, Cheng L, Chen R, Gu J, Zheng J, Yuan H, Chen Y. *Chem Eng J*, 2025, 517: 164273
- 54 Han W, Lin L, Cen Z, Ke Y, Xu Q, Zhu J, Mei X, Xia Z, Zheng X, Wang Y, Liu Y, He M, Wu H, Han B. *Chem*, 2025, 11: 102340
- 55 Han W, Lin L, Cen Z, Ke Y, Xu Q, Zhu J, Mei X, Xia Z, Zheng X, Wang Y, Liu Y, He M, Wu H, Han B. *Angew Chem*, 2025, 137: e202417923
- 56 Tian X, Zeng Z, Liu Z, Dai L, Xu J, Yang X, Yue L, Liu Y, Ruan R, Wang Y. *J Cleaner Production*, 2022, 358: 131989
- 57 Almithn A, Hibbitts D. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 5421–5432
- 58 Hu Q, Qian S, Wang Y, Zhao J, Jiang M, Sun M, Huang H, Gan T, Ma J, Zhang J, Cheng Y, Niu Z. *Nat Commun*, 2024, 15: 10573
- 59 Lee J, Kwon T, Hyuk Kang K, Won W, Ro I. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202420748
- 60 Rorrer JE, Beckham GT, Román-Leshkov Y. *JACS Au*, 2021, 1: 8–12
- 61 Kim T, Nguyen-Phu H, Kwon T, Kang KH, Ro I. *Environ Pollution*, 2023, 331: 121876
- 62 Wang X, Zhang R, Wu X, Li Y, Wang Z, Zhao M, Song S, Zhang H, Wang X. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202506035
- 63 Wang C, Xie T, Kots PA, Vance BC, Yu K, Kumar P, Fu J, Liu S, Tsilomelekis G, Stach EA, Zheng W, Vlachos DG. *JACS Au*, 2021, 1: 1422–1434
- 64 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
- 65 Zhang Y, Gao L, Zhang Y, Zhong X, Zhi Z, Zhang B. *ACS Sustain Chem Eng*, 2025, 13: 4946–4954
- 66 Tennakoon A, Wu X, Paterson AL, Patnaik S, Pei Y, LaPointe AM, Ammal SC, Hackler RA, Heyden A, Slowing II, Coates GW, Delferro M, Peters B, Huang W, Sadow AD, Perras FA. *Nat Catal*, 2020, 3: 893–901
- 67 Wu X, Tennakoon A, Yappert R, Esveld M, Ferrandon MS, Hackler RA, LaPointe AM, Heyden A, Delferro M, Peters B, Sadow AD, Huang W. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 5323–5334
- 68 Borkar SS, Helmer R, Panicker S, Shetty M. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 10142–10157
- 69 Chen S, Tennakoon A, You KE, Paterson AL, Yappert R, Alayoglu S, Fang L, Wu X, Zhao TY, Lapak MP, Saravanan M, Hackler RA, Wang YY, Qi L, Delferro M, Li T, Lee B, Peters B, Poeppelmeier KR, Ammal SC, Bowers CR, Perras FA, Heyden A, Sadow AD, Huang W. *Nat Catal*, 2023, 6: 161–173
- 70 Lai Q, Zhang X, Jiang S, Krzyaniak MD, Alayoglu S, Agarwal A, Liu Y, Edenfield WC, Kobayashi T, Wang Y, Dravid V, Wasielewski MR,

- Miller JT, Kratish Y, Marks TJ. *Nat Chem*, 2025, 17: 1488–1496
- 71 Cypres R. *Fuel Processing Tech*, 1987, 15: 1–15
- 72 Schobert HH, Song C. *Fuel*, 2002, 81: 15–32
- 73 Krishnamurthy G, Bhan A, Delgass WN. *J Catal*, 2010, 271: 370–385
- 74 Chang CW, Pham HN, Alcala R, Datye AK, Miller JT. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, 10: 394–409
- 75 Zhu P, Bian W, Liu B, Deng H, Wang L, Huang X, Spence SL, Lin F, Duan C, Ding D, Dong P, Ding H. *Nat Commun*, 2024, 15: 3280
- 76 Peng T, Zhang W, Liang B, Lian G, Zhang Y, Zhao W. *Nat Commun*, 2023, 14: 7229
- 77 Stone ML, Webber MS, Mounfield Iii WP, Bell DC, Christensen E, Morais ARC, Li Y, Anderson EM, Heyne JS, Beckham GT, Román-Leshkov Y. *Joule*, 2022, 6: 2324–2337
- 78 Zhang Z, Chen H, Li G, Hu W, Niu B, Long D, Zhang Y. *ACS Catal*, 2024, 14: 2552–2561
- 79 Wei C, Yu Q, Li J, Liu Z. *ACS Catal*, 2020, 10: 4171–4180
- 80 Wei C, Li J, Yang K, Yu Q, Zeng S, Liu Z. *Chem Catal*, 2021, 1: 1273–1290
- 81 Gao R, Mao S, Lu B, Liu W, Wang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202424334
- 82 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
- 83 Padhi G, Khopade KV, Moyilla N, Rangappa R, Chikkali SH, Barsu N. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202422609
- 84 Conk RJ, Hanna S, Shi JX, Yang J, Ciccina NR, Qi L, Bloomer BJ, Heuvel S, Wills T, Su J, Bell AT, Hartwig JF. *Science*, 2022, 377: 1561–1566
- 85 Ishii Y, Sakaguchi S. *Catal Today*, 2006, 117: 105–113
- 86 Zhang P, Gong Y, Li H, Chen Z, Wang Y. *Nat Commun*, 2013, 4: 1593
- 87 Takahashi M, Koizumi H, Chun WJ, Kori M, Imaoka T, Yamamoto K. *Sci Adv*, 2017, 3: e1700101
- 88 Wei X, Shen C, Ye P, Liu X, Xu S, Wang YZ. *Mater Horiz*, 2025, 12: 4388–4395
- 89 Zhao B, Tan H, Yang J, Zhang X, Yu Z, Sun H, Wei J, Zhao X, Zhang Y, Chen L, Yang D, Deng J, Fu Y, Huang Z, Jiao N. *Innovation*, 2024, 5: 100586
- 90 Wang K, Jia R, Cheng P, Shi L, Wang X, Huang L. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202301340
- 91 Yuan F, Hou X, Wang K, Zhu Y, Chen G, Hao Y, Yang J, Han J, Jia R, Pimbootham P, Injongkol Y, Jungsuttiwong S, Shi L, Cheng P, Huang L. *ACS Catal*, 2025, 15: 15780–15791
- 92 Sullivan KP, Werner AZ, Ramirez KJ, Ellis LD, Bussard JR, Black BA, Brandner DG, Bratti F, Buss BL, Dong X, Haugen SJ, Ingraham MA, Konev MO, Michener WE, Miscall J, Pardo I, Woodworth SP, Guss AM, Román-Leshkov Y, Stahl SS, Beckham GT. *Science*, 2022, 378: 207–211
- 93 Li H, Wu J, Jiang Z, Ma J, Zavala VM, Landis CR, Mavrikakis M, Huber GW. *Science*, 2023, 381: 660–666
- 94 Zhao B, Hu Z, Sun Y, Hajiayi R, Wang T, Jiao N. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 28605–28611
- 95 Boen NK, Hillmyer MA. *Chem Soc Rev*, 2005, 34: 267–275
- 96 Franssen NMG, Reek JNH, de Bruin B. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 5809–5832
- 97 Tan C, Si G, Zou C, Chen C. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202424529
- 98 Neidhart EK, Pomatto ME, Vasallo C, Crater ER, Alty JW, Angelopoulou PP, Alexanian EJ, Kearney LT, Moore RB, Leibfarth FA. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202507687
- 99 Ciccina NR, Shi JX, Pal S, Hua M, Malollari KG, Lizandara-Pueyo C, Risto E, Ernst M, Helms BA, Messersmith PB, Hartwig JF. *Science*, 2023, 381: 1433–1440
- 100 Tang X, Gan L, Zhang X, Huang Z. *Sci Adv*, 2020, 6: eabc6688
- 101 Cao Y, Xu H, Hao Y, Lu Y, Gan L, Liu G, Kang QK, Huang Z. *CCS Chem*, 2026, 8: 465–478
- 102 Cooper CB, Coughlin MKL, Centellas PJ, Burkey AA, Migler KB, Seppala JE, Chan EP, Snyder CR, Orski SV. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 46061–46074
- 103 Chen J, Wang W, Zou C, Chen C. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 24747–24758
- 104 Castro J, Westworth X, Shrestha R, Yokoyama K, Guan Z. *Adv Mater*, 2024, 36: 2406203
- 105 Han XW, Zhang X, Zhou Y, Maimaitiming A, Sun XL, Gao Y, Li P, Zhu B, Chen EYX, Kuang X, Tang Y. *Nat Commun*, 2024, 15: 1462
- 106 Chi M, Sun L, Nishiura M, Huang L, Zhang H, Higaki Y, Lee S, Fukuda K, Zhao Y, Someya T, Hou Z. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 23128–

23135

- 107 Bell EL, Smithson R, Kilbride S, Foster J, Hardy FJ, Ramachandran S, Tedstone AA, Haigh SJ, Garforth AA, Day PJR, Levy C, Shaver MP, Green AP. *Nat Catal*, 2022, 5: 673–681
- 108 Kim J, Jang J, Hilberath T, Hollmann F, Park CB. *Nat Synth*, 2022, 1: 776–786
- 109 Fagnani DE, Kim D, Camarero SI, Alfaro JF, McNeil AJ. *Nat Chem*, 2023, 15: 222–229

Thermo-chemical upgrading of waste polyethylene and polypropylene plastics

Wanying Han¹, Longfei Lin^{1,2*}, Buxing Han^{1,2*}

¹ Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding authors (email: linlongfei@iccas.ac.cn; hanbx@iccas.ac.cn)

Abstract: Polyolefin (polyethylene/polypropylene) plastics are widely used due to their low cost, durability, broad processability, and favorable performance profiles. Nonetheless, their chemical upcycling remains highly challenging owing to the inert nature of the C(sp³)–C(sp³) bonds, resulting in most polyolefins being discarded as waste. Effective upcycling of waste polyolefins not only mitigates plastic pollution but also enables value enhancement and expanded functionality. This review summarizes recent advances in chemical upcycling strategies that convert waste polyolefins into value-added functional materials, small-molecule chemicals, and new polymeric structures. We discuss a diverse range of approaches, including functionalization; catalytic cracking, hydrogenolysis/hydrocracking, and tandem catalysis; as well as depolymerization–repolymerization routes. Collectively, these strategies allow the production of high-quality, high-value products from waste polyolefins under relatively mild conditions, offering critical environmental and economic opportunities aligned with carbon-neutral and sustainable development goals.

Keywords: polyethylene, polypropylene, chemical upcycling, thermal catalysis, value-added products

doi: [10.1360/SSC-2025-0295](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0295)