

特约专栏

# 聚烯烃降解转化与循环利用

高彦山, 唐 勇

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032)

**摘 要:** 聚烯烃(主要是聚乙烯和聚丙烯)是应用最广泛的有机高分子材料之一。其广泛使用也带来了日益严重的环境污染问题, 以及一次性使用和极低回收利用比例导致的巨大资源消耗, 为人类的可持续发展带来严峻挑战。中国所面临的挑战尤其严峻。与物理/机械回收相比, 聚烯烃通过化学方法降解转化具备独特的优势。但是由于聚烯烃基本由 C—H 和 C—C 键组成, 具有高化学惰性, 很难通过化学转化方法实现高效、高选择性的降解和回收利用。应对这一挑战是一个长期的、需要社会各个领域广泛参与的过程。围绕这一挑战, 全世界的相关研究者在过去几年里取得了一些重要进展和突破。将根据聚烯烃降解转化或升级循环反应的类型, 重点针对催化反应产物、催化效率、催化选择性、反应规模及催化对杂质容忍性等方面进行介绍, 并在最后对聚烯烃化学方法降解回收进行展望。

**关键词:** 聚乙烯; 聚丙烯; 化学回收; 闭环循环利用; 升级循环; 降解

**中图分类号:** TQ325.1; O632.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)01-0001-06

**引用格式:** 高彦山, 唐勇. 聚烯烃降解转化与循环利用[J]. 中国材料进展, 2022, 41(1): 1-6.

GAO Y S, TANG Y. Chemical Recycling and Upcycling of Polyolefins[J]. Materials China, 2022, 41(1): 1-6.

## Chemical Recycling and Upcycling of Polyolefins

GAO Yanshan, TANG Yong

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

**Abstract:** Polyolefins, mainly polyethylene and polypropylene, are one of the most widely used organic polymers. However, its widespread applications, mostly single-use, and low recycling ratio have caused severe environment pollution problems and the draining of non-sustainable petrochemical resources. The issues are particularly challenging in China. In tackling the challenge, polyolefin chemical recycling has unique advantages over physical/mechanical recycling. However, the polyolefin's simple C—H and C—C single bond compositions make it hard to deconstruct polymer with reasonable efficiency and selectivity. Moreover, the lack of C—H and C—C bond activation/transformation methodologies also limits the possible solutions. This could be a long-time effort and needs widespread participation from all aspects of the society. It has become a topic of intense interest and focus for chemists around the world and many new methods emerged in the last few years. This review will briefly introduce the progress, mostly in the last few years, in this field based on the chemical reaction types. The introduction will focus on reaction products, catalytic efficiency, catalytic selectivity, scalability, and impurity tolerance, etc. Then there will be an outlook into the future of polyolefin chemical recycling.

**Key words:** polyethylene; polypropylene; chemical recycling; closed-loop recycling; upcycling; degradation

### 1 前 言

聚烯烃(主要是聚乙烯和聚丙烯)因具有质轻、易加

工、耐腐蚀等优点, 被广泛应用于生产生活中。2019 年全世界聚乙烯和聚丙烯生产量达到了 1.94 亿吨<sup>[1]</sup>, 且仍继续稳步增长, 材料回收和重复利用面临着严峻挑战。聚烯烃被广泛用于一次性塑料制品, 如包装材料、地膜、塑料袋等, 由于聚烯烃结构的化学惰性, 其回收再利用比例低, 造成了严重的环境污染和石油等不可再生资源的大量消耗。因此, 研究如何实现聚烯烃的高效降解转化与回收利用受到了广泛关注与重视。聚烯烃降解转化与回收利用主要有物理方法和化学方法。物理方法需经过分类、清洗、干燥和高温降解再加工, 相对简单易行, 但高

收稿日期: 2021-10-05 修回日期: 2021-11-09

第一作者: 高彦山, 男, 1985 年生, 研究员

通讯作者: 高彦山, 男, 1985 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: gaoyanshan@sioc.ac.cn

唐 勇, 男, 1964 年生, 中国科学院院士,

博士生导师, Email: tangy@sioc.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202110004

温降解会导致聚合物链无序断裂、性能降低等问题<sup>[2]</sup>。

化学回收(即化学方法降解转化)是指将聚烯烃废弃物经过一系列的化学反应生成油、气、碳等中间化学品的过程。当聚烯烃通过化学法降解回收得到合成塑料所需的单体时,再经过一系列的化学反应重新生成塑料和其他有价值的化学品,即实现了聚烯烃的循环利用;若聚烯烃废弃物转化为其他具有更高附加值的小分子有机化合物或高分子材料,即为实现聚烯烃废弃物的降解转化和升级循环。聚烯烃仅由惰性饱和 C—H 和 C—C 键构成,需要通过 C—H 和 C—C 键活化与转化完成化学降解,相应地,聚烯烃高效、高选择性的化学回收仍是一个巨大挑战<sup>[3]</sup>。另外,聚烯烃是非常廉价的材料,从经济角度考虑其回收过程往往并不合算,回收成本通常高

于回收所得到产物的价值<sup>[4]</sup>。最近几年,受到全球各国社会广泛关注的塑料“白色污染”问题及不可再生资源的巨大消耗推动着该方向的研究快速发展,学术界在聚烯烃化学方法降解转化及升级循环的研究中取得了一系列新的进展。本综述将大致根据化学方法降解转化和升级循环反应类型进行分类,重点从催化效率、转化选择性和实用性等方面进行介绍。最后,对这一领域进行展望。

## 2 聚烯烃降解转化与升级循环

### 2.1 聚烯烃氢解反应

聚乙烯氢解是一种相对比较常见的 C—C 单键断裂反应方式,多通过负载过渡金属催化剂实现,产物通常是低分子量液态或者气态烷烃(图 1)<sup>[5]</sup>。

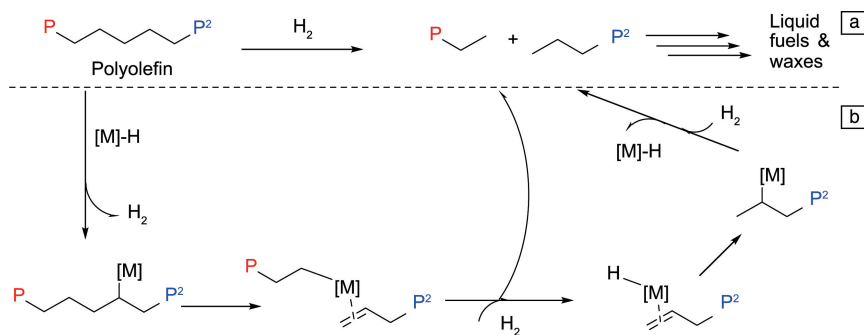


图 1 聚乙烯(PE)氢解生成小分子烷烃(a),硅胶负载 Zr—H 物种催化聚烯烃降解可能机理路径(b)<sup>[5]</sup>

Fig. 1 Polyethylene (PE) recycling to alkanes via hydrogenolysis (a), proposed mechanistic pathway in polyethylene hydrogenolysis catalyzed by Zr—H supported on silica-alumina (b)<sup>[5]</sup>

2009 年,阿卜杜拉国王科技大学 Basset 等<sup>[6]</sup>报道了在 SiO<sub>2</sub> 表面负载的 Hf—H 物种催化乙烯、丙烯或 1-丁烯,在 25 ℃ 聚合得到聚乙烯、聚丙烯或聚 1-丁烯,然后在 150 ℃ 通过原位氢解反应实现降解。需要指出的是,尽管该研究能够很好地展现聚烯烃降解过程,但是由于反应得到的是小分子烷烃,并未实现聚烯烃的可循环利用。Basset 等<sup>[7]</sup>还报道了在 Si/Al 表面负载的 Ti—H 物种在 180 ℃ 催化聚乙烯蜡氢解反应生成与柴油组分相近的烷烃,选择性高于 60%,用 Si/Al 载体制备的催化剂的氢解活性高于用 SiO<sub>2</sub> 载体的情况。Basset 等<sup>[8]</sup>还进一步研究了负载在 Si/Al 表面上的不同 M—H 物种(M = Zr, Hf, Ta, W)催化费托蜡氢解得到与汽油、柴油组分相近的烷烃产物,选择性最高达到 86%。该催化反应活性从高到低:Zr—H > Hf—H > Ta—H > W—H。需要指出的是,这一系列催化剂对水和氧气敏感,容易失活。

2019 年,美国能源部 Argonne 国家实验室 Delferro 等<sup>[9]</sup>报道了用负载在 SrTiO<sub>3</sub> 上的 Pt 纳米颗粒,在 300 ℃、1.16 MPa 压力、H<sub>2</sub> 气氛下催化聚乙烯(M<sub>n</sub> = 8~158 kg/mol)和单次使用塑料袋(M<sub>n</sub> = 31 kg/mol)发生无溶剂氢解反应,

生成窄分布小分子量液体烷烃,可以被用作润滑油或聚乙烯蜡。将 Pt 纳米颗粒负载在 SrTiO<sub>3</sub> 载体上有助于提高其热稳定性。催化剂的效率、产物选择性及分布能通过催化剂、载体及负载方式进行调控,可以抑制聚乙烯过度裂解成轻质、低价值的碳氢化合物,如甲烷和乙烷。

2020 年,美国能源部 Ames 国家实验室 Perras、Sadow 和黄文裕等<sup>[10]</sup>报道了一种负载在介孔二氧化硅上的 Pt 催化剂(mSiO<sub>2</sub>/Pt/SiO<sub>2</sub>, 介孔壳/活性位点/核),其中 Pt 位于基底 SiO<sub>2</sub> 上,能够在高于 250 ℃ 条件下催化聚乙烯与 H<sub>2</sub> 发生氢解反应转化为低分子量烷烃,通过催化剂孔径调节可以调控得到分别以含 14, 16 或 18 个碳烷烃为主的窄分布产物,这些低分子量烷烃产物可被用作具有更高附加值的柴油或润滑油。与之形成对照的是,普通 Pt/SiO<sub>2</sub> 在同样条件下只能催化聚乙烯氢解得到宽分布的、与转化相关的产物。但是这种催化剂及高选择性机制仅适用于直链型聚乙烯,如高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE)。

2020 年,美国 Minnesota 大学的 Bates 等<sup>[11]</sup>报道了非均相 PtRe/SiO<sub>2</sub> 催化剂在催化不饱和聚烯烃(如聚苯乙

烯)氢化时,当温度升高、反应时间延长时会观察到高分子链的断裂现象。详细研究表明,这类超大孔径催化剂( $\text{SiO}_2$  孔径为  $3000 \sim 4000 \text{ \AA}$ )与线性低密度聚乙烯(linear low density polyethylene, LLDPE)以  $1:1$  的质量比在  $170^\circ\text{C}$ 、 $\text{D}_2$  气氛( $3.4 \text{ MPa}$ )下反应  $17 \text{ h}$ ,聚烯烃由于降解使得分子量显著降低(从  $170$  到  $1.3 \text{ kg/mol}$ ),同样条件下 HDPE 降解比例最少,乙烯/丙烯交替共聚物(poly(ethylene-alt-propylene), PEP),降解比例居中,聚苯乙烯则仅发生苯环氢化,无降解。换用  $\text{Pt/SiO}_2$  催化剂,上述所有条件下均无降解产物。尽管这一体系在聚烯烃降解中不算高效,需要很高的催化剂当量,但表明了通过催化剂及反应条件设计可以选择性地降解聚烯烃,有可能通过设计更加高选择性的体系,将聚烯烃有选择性地转化为高附加值产物。

2021 年, 美国麻省理工学院 (MIT) Román 等<sup>[12]</sup> 报道了非均相 Ru/C 催化聚乙烯 ( $M_w = 52 \text{ kg/mol}$ ) 氢解生成低分子量烷烃。该反应条件相对温和:  $200 \sim 225 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2 \text{ MPa H}_2$  气氛。该催化反应适用于模型底物长链烷烃十八碳烷、纯 LDPE 和 LDPE 废弃物, 产物缺乏选择性。如果延长反应时间, 得到的产物几乎全部为甲烷<sup>[13]</sup>。

2021 年, 华盛顿州立大学 Lin 等<sup>[14]</sup>报道了非均相 Ru/C 催化 HDPE 在 200 °C、0.4 MPa H<sub>2</sub> 气氛条件下发生

液相氢解反应,生成小分子烷烃。最优条件下,反应1 h得到液态烷烃产物质量分数可达91%;属于喷气发动机燃料(C8~C16)和润滑油(C24~C35)范围烷烃产物质量分数最高分别可达60.8%和31.6%,氢解产物分布选择性受 $H_2$ 分压、活性金属颗粒大小以及溶剂影响。催化剂可以重复使用。随着反应时间的延长,聚合物降解成低分子量烷烃,直至甲烷和乙烷。

2021 年, 美国能源部 Ames 国家实验室 Sadow 等<sup>[15]</sup>报道了负载在硅胶上的 Zr—H 物种催化聚烯烃降解-官能化反应, 得到烷基铝化合物, 随后通过用 O<sub>2</sub>、甲醇、I<sub>2</sub> 或 CO<sub>2</sub> 淬灭反应, 分别可以得到醇、烷烃、碘代烷烃、羧酸产物。官能化的关键是提高 Zr—R 与外加铝试剂发生链转移反应<sup>[16]</sup>。提高降解-官能化产物选择性的关键是提高 C—C 键铝化反应效率(图 2), 链转移效率受铝试剂影响顺序为: AlH<sub>3</sub> ≈ Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub> > AlPh<sub>3</sub> ≈ AlEt<sub>3</sub> >> AlMe<sub>3</sub> ≈ Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H ≈ HAlMe<sub>2</sub>。因此, 使用 AlH<sub>3</sub> 或 Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub> 作为链转移试剂时可以得到最深度降解-官能化产物。通常第 IV 族负载 M—H 物种对水和空气很敏感, 仅能在无水无氧条件下适用于不含极性杂原子的聚烯烃原料, 而因为这一体系使用的烷基铝试剂能够除杂或将有活性的负载 Zr—OR 物种转化为有活性的 Zr—R 物种, 从而能够避免聚烯烃中所含微量水和氧气对敏感活性物种的毒化作用。

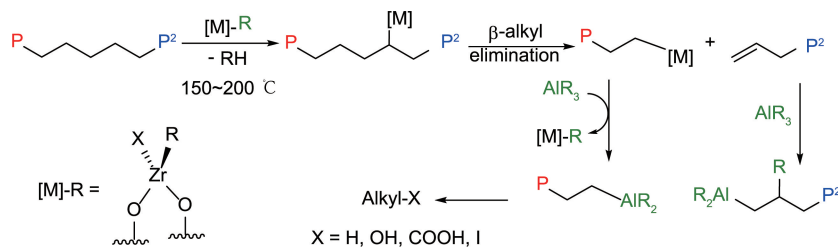


图2 表面负载金属有机锆配合物催化聚乙烯 C—C 键铝化降解反应

Fig.2 PE upcycling via surface supported organozirconium catalyzed C—C bond aluminat

2021 年, 美国 MIT 的 Román 等<sup>[17]</sup>报道了非均相负载在碳上的 Ru 催化剂 (Ru/C) 催化剂在 2~5 MPa 压力的 H<sub>2</sub> 气氛下, 于 200~250 °C 实现聚丙烯氢解生成气态或液态烷烃产物 (图 3)。聚丙烯降解得到的 C5~C32 液态支链烷烃产物的选择性可以通过控制反应产物量、反应温度、氢气压力和反应时间来实现调控, 选择性最高可达 68%。并且, 该催化剂展现了良好的可重复利用性, 并且具备能降解聚乙烯/聚丙烯混合废弃物的优势, 得到直链型和支链型液态烷烃产物。

2021 年, 美国 Delaware 大学 Vlachos 等与天津大学刘斯宝等<sup>[18]</sup>报道了 Ru/TiO<sub>2</sub> 在相对低温 (250 ℃) 及 3 MPa H<sub>2</sub> 压力下催化聚丙烯氢解生成的产物可以作为润滑油, 选择性高达 80%。该催化体系能够应用于真实废

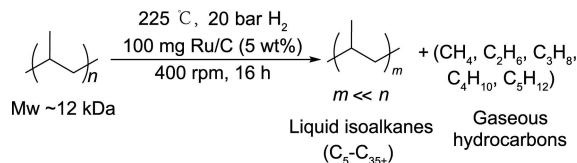


图3 聚丙烯(PP)氢解实现降解转化生成低分子量烷烃  
Fig.3 Polypropylene (PP) recycling to alkanes via hydrogenolysis

弃物、不同立构规整度及不同分子量的聚丙烯。聚丙烯立构规整度及分子量对降解动力学有显著影响。

## 2.2 聚烯烃与烷烃交叉复分解反应

除了能与  $\text{H}_2$  发生氢解反应，聚乙烯还可以与小分子烷烃(如石油醚)发生烷烃复分解，从而得到低分子量烷烃产物。2016 年，中国科学院上海有机化学研究所黄正



课题组和美国加利福尼亚大学尔湾分校 (UC Irvine) 的管治斌等<sup>[19]</sup>报道了利用均相脱氢、氢化 Ir 催化剂和非均相烯烃复分解催化剂  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  体系, 通过多次脱氢-复分解-氢化实现聚乙烯降解, 最终在温和条件 (175 °C) 下通过交叉烷烃复分解实现聚乙烯废弃物转化为清洁柴油和高品质聚乙烯蜡 (图 4)。这一方法所得产物的选择性通过催化剂结构和反应条件能实现调控, 且该方法兼容聚乙烯废塑料及其中各种添加剂。

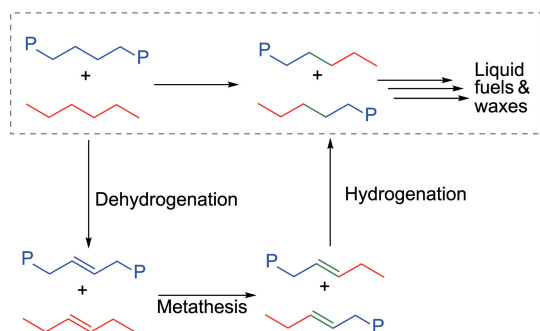


图 4 聚乙烯与正己烷交叉烷烃复分解降解转化生成小分子烷烃  
Fig. 4 PE recycling to alkanes via cross light alkanes metathesis with *n*-hexane

### 2.3 聚烯烃氢解/芳构化反应

2020 年, 美国加利福尼亚大学圣塔芭芭拉分校 (UCSB) 的 Scott 等<sup>[20]</sup>报道了  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  负载催化剂在相对温和条件下催化聚乙烯氢解/脱氢芳构化串联反应, 生成高附加值的长烷基链取代芳烃 ( $\sim \text{C}_{30}$  产物, 图 5)。这一反应不需溶剂、不用外加  $\text{H}_2$ , 氢解所需的  $\text{H}_2$  来源于烷烃芳构化过程。氢解和脱氢芳构化反应分别为放热和吸热过程, 两个过程的串联使得该反应能在相对较低的温度下顺利进行, 从而实现聚乙烯的选择性降解转化。该转化反应最佳温度 (280~330 °C) 显著低于传统的小分子烷烃芳构化温度 (550~1000 °C)。该反应对温度很敏感, 在 250 °C 时, 反应几乎不能进行, 24 h 仅有极少量聚乙烯被降解, 且几乎没有芳基产物生成; 在 330 °C 时, 聚乙烯基本降解完全, 但是产物主要为气体或挥发性小分子烷烃 (质量分数为 77%)。低密度聚乙烯 (low density polyethylene, LDPE, 带有烷基支链) 材质的塑料袋和 HDPE 材质的塑料瓶盖亦能在这一催化体系中实现有效转化。

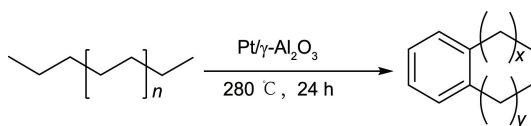


图 5 聚乙烯通过氢解/芳构化反应实现降解转化反应原理  
Fig. 5 PE upcycling to long-chain alkylaromatics via hydrogenolysis/aromatization

### 2.4 聚烯烃脱氢/氧化反应

废弃聚烯烃可以通过脱氢反应实现化学回收, 得到碳化产物并同时生成  $\text{H}_2$ , 或脱氢/氧化反应得到不同氧化程度的降解回收产物。中国科学院长春应用化学研究所唐涛等<sup>[21, 22]</sup>多年来一直致力于研究通过可控碳化反应实现废弃塑料的化学回收再利用, 采用组合催化碳化反应、活性模板碳化及快速碳化等策略, 将废弃塑料转化成不同类型的碳纳米材料, 并研究了其在吸附、能源存储和光催化降解等方面的应用。相关研究在近期的综述中已有很好的总结<sup>[22]</sup>, 这里不展开介绍。

2020 年, 英国牛津大学 Edwards 和 Xiao 等, 以及剑桥大学 Thomas 等<sup>[23]</sup>报道了利用微波引发廉价铁基催化剂 ( $\text{FeAlO}_x$ ) 实现一步法催化生活塑料垃圾降解生成氢气, 残余固体主要是多壁碳纳米管 (MWCNTs) (图 6)。该反应很高效, 通常仅需 30~90 s 即可完成。每克塑料降解得到氢气产量达到 55.6 mmol, 而氢气理论产量为 71.4 mmol。这一方法适用于多类聚烯烃塑料废弃物, 包括聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等, 且对杂质容忍性相对较好。

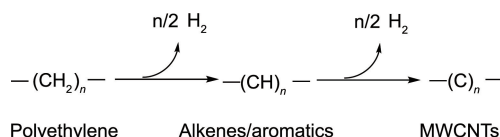


图 6 聚乙烯通过微波引发反应实现降解转化再利用原理示意图  
Fig. 6 PE recycling to MWCNTs via microwave-initiated decomposition

2021 年, 美国 MIT 李巨教授、中国石油化工股份有限公司乔金樑和东华大学朱美芳等<sup>[24]</sup>报道了碳泡沫微波等离子体高温快速炭化塑料的方法, 能够将废旧聚烯烃有选择性地转化为  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  和积碳, 伴随的其它副产物还有甲烷、乙烯和丁烯等。该方法需要用电、碳泡沫来保证持续放热、化学转化的安全稳定性; 该方法对材料的添加剂容忍性强, 适用于多种合成材料, 如塑料、橡胶、纤维、甚至其他有机物以及上述混合物。所用合成材料最终都会被气化, 得到  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  的选择性达到 50% 以上, 而非过度氧化产物  $\text{CO}_2$ 。

脱氢氧化方法能够得到含有不饱和键或杂原子官能团的低分子量产物, 且该方法能够实现不同聚烯烃废弃物的降解, 显示出催化剂对极性添加剂的高容忍性。需要指出的是, 聚烯烃氧化或催化热解通常缺乏选择性<sup>[3, 25]</sup>。

羧酸是烃类化合物完全氧化至  $\text{CO}_2$  之前的物种形态, 文献已有报道实现聚乙烯选择性氧化至羧酸。1998 年, 美国 Pennsylvania State 大学 Sen 等<sup>[26]</sup>报道了聚乙烯 (LDPE、HDPE) 在 0.27 MPa  $\text{NO}$ 、0.1 MPa  $\text{O}_2$  存在下, 于 170 °C 反应 16 h, 可以通过氧化降解 (oxidative degradation) 选择性转

化为各种低分子量羧酸(单羧酸、二羧酸)产物,但是选择性有待提高(图 7)。

2017 年,瑞典皇家理工大学 Hakkarainen 等<sup>[27]</sup>报道了微波辐射引发硝酸氧化聚乙烯(LDPE、HDPE)生成双羧酸和单羧酸产物,LDPE 粉末在微波辐射下于 180 ℃、稀硝酸(0.1 g/mL)中 1 h 即完全降解。生成的烷基二酸链长可以通过反应时间、温度和氧化剂用量进行调控选择性。回收的 LDPE 塑料袋降解转化为烷基二酸的选择性达到 71%,碳利用率达到 37%;回收的 HDPE 用同样方法在更长反应时间(4 h)和更高硝酸浓度(0.15 g/mL)下也能顺利实现降解转化,产物具有更高选择性,为 4~6 个碳的二酸。2019 年, Hakkarainen 等<sup>[28]</sup>还将聚乙烯回收得到的二酸作为原料用于合成高附加值的增塑剂(图 7)。

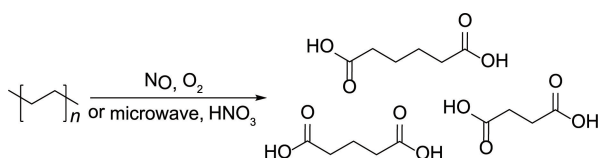


图 7 聚乙烯通过 NO/O<sub>2</sub><sup>[26]</sup>或硝酸<sup>[27, 28]</sup>氧化实现降解转化

Fig. 7 PE recycling to telechelic carboxylic acid via NO/O<sub>2</sub><sup>[26]</sup> or HNO<sub>3</sub><sup>[27, 28]</sup> oxidation

2020 年,中国科学技术大学谢毅和孙永福课题组<sup>[29]</sup>报道了通过光催化 C—C 键断裂及偶联两步法实现聚乙烯、聚丙烯降解生成乙酸(图 8),这一电化学反应条件模拟了自然界有水、有氧的条件。

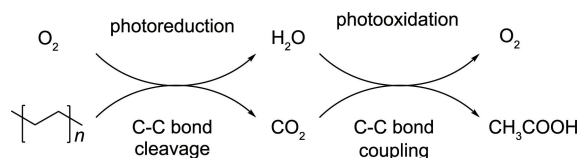


图 8 聚乙烯通过两步法 C—C 键断裂及偶联实现升级循环

Fig. 8 PE upcycling to CO<sub>2</sub> and then CH<sub>3</sub>COOH via two-step C—C bond cleavage and coupling

### 3 结 语

在过去几年,聚烯烃的化学方法降解转化与可循环利用成为了学术界和工业界研究的热点,不同领域的专家学者都在围绕这一个目标努力,尽管已取得一些重要进展,但是在如何实现降解升级转化、提高效率 and 转化选择性以及降低技术应用成本等方面仍面临很多挑战。

聚烯烃化学降解与回收的效率(活性、选择性)及产物附加值有待进一步提高。尽管不断有关于聚烯烃化学

降解方法的报道,该领域发展尚处在初始阶段,还存在催化转化效率较低、选择性不理想和产物附加值低等问题。催化效率和选择性还需要通过催化剂结构、负载载体、反应条件(温度、压力、反应时间等)、聚烯烃废弃物微观结构等的优化来进行高效调控。如前所述,聚烯烃化学降解转化得到的产物不仅可以是饱和烷烃,也可以是其他官能化产物,如醇、酸、酯等,提高产物附加值可以更好地利用聚烯烃废弃物,继而实现升级循环利用。未来一段时间,针对高活性、高选择性、高附加值的聚烯烃化学回收技术和方法的开发仍是该领域的研究重点和难点。

降解转化方法更需要考虑催化剂对聚烯烃化学结构,甚至是极性物质的容忍性。真实的聚烯烃废弃物经常是不同类型的聚烯烃混合物,同时还有种类多、结构复杂的加工和改性助剂等,这对其化学降解、尤其是涉及过渡金属催化的降解方法带来了巨大挑战。在已有的研究中,基于氧化、脱氢相关的化学回收方法通常对杂质容忍性较好,废弃塑料能被直接用于降解转化。这些方法同时能降解多种塑料,包括塑料共混物,且有些产物具有比聚烯烃更高的附加值,但催化剂成本占比太高或条件较苛刻。

通过氢解反应实现聚烯烃化学回收则对杂质更敏感,尤其是含有前 M—H 键催化物种参与的氢解反应,极性官能团、微量水汽和氧气都能导致物种失活。与之相比,后过渡金属参与的氢解反应则对杂质容忍性更好,这是由金属特性及相应 M—H 活性物种的稳定性决定的。有趣的是,尽管第 IV 族 M—H 物种容易与水、O<sub>2</sub> 及其它杂质反应而分解,添加烷基铝试剂可以在实现降解-官能化的同时起到除杂的作用,使得反应原料中存在的微量水汽、O<sub>2</sub> 和其他杂质并不影响聚烯烃的化学回收<sup>[15]</sup>。未来的研究中,可更加关注针对不同类型聚烯烃废弃物的化学方法降解转化方面。

探索基于乙烯、丙烯大宗原料聚烯烃的可循环利用,即发展可循环聚烯烃材料,是聚烯烃材料未来发展的方向之一。在面对废弃聚烯烃材料造成的严重环境污染及不可再生资源的巨大消耗等挑战时,除了做到减少使用(reduce)、重复使用(reuse)和用后回收(recycle),更重要的是设计和开发可循环利用的聚烯烃材料,从而形成聚烯烃创制和使用的闭环循环体系,从根本上解决白色污染的问题。过去几年,基于这一理念设计合成闭环循环新型高分子材料的研究取得了一系列重要进展,例如,聚酯<sup>[30, 31]</sup>、聚缩醛<sup>[32]</sup>、聚丁二烯<sup>[33]</sup>、“类聚烯烃”<sup>[34]</sup>等。然而,由于聚烯烃仅包含饱和 C—H 和 C—C 键的结构特征,实现其真正意义上的可循环利用,即“乙烯 $\longleftrightarrow$

聚乙烯”闭环循环, 仍是一个尚未解决的挑战; 另外, 基于乙烯、丙烯, 合成在性能上与聚乙烯、聚丙烯类似但具有可循环利用功能的类聚烯烃新材料也是未来发展的重要方向。

## 参考文献 References

- [1] GEYER R. Production, Use, and Fate of Synthetic Polymers[M]// Environmental Impact, Societal Issues, Prevention, and Solutions. Academic Press, 2020: 13–32.
- [2] GARCÍA J M. Chem[J], 2016, 1(6): 813–815.
- [3] VOLLMER I, JENKS M J F, ROELANDS M C P, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2020, 59(36): 15402–15423.
- [4] IGNATYEV I A, THIELEMANS W, VANDER BEKE B. ChemSusChem[J], 2014, 7(6): 1579–1593.
- [5] DUFAUD V, BASSET J M. Angewandte Chemie International Edition[J], 1998, 37(6): 806–810.
- [6] TOSIN G, SANTINI C C, BASSET J M. Topics in Catalysis[J], 2009, 52(9): 1203–1210.
- [7] LARABI C, MERLE N, NORSIC S, *et al.* Organometallics[J], 2009, 28(19): 5647–5655.
- [8] NORSIC S, LARABI C, DELGADO M, *et al.* Catalysis Science & Technology[J], 2012, 2(1): 215–219.
- [9] CELIK G, KENNEDY R M, HACKLER R A, *et al.* ACS Central Science[J], 2019, 5(11): 1795–1803.
- [10] TENNAKOON A, WU X, PATERSON A L, *et al.* Nature Catalysis[J], 2020, 3(11): 893–901.
- [11] ERTEM S P, ONUOHA C E, WANG H, *et al.* Macromolecules[J], 2020, 53(14): 6043–6055.
- [12] RORRER J E, BECKHAM G T, ROMÁN-LESHKOV Y. Journal of the American Chemical Society[J], 2021, 1(1): 8–12.
- [13] SÁNCHEZ-RIVERA K L, HUBER G W. ACS Central Science[J], 2021, 7(1): 17–19.
- [14] JIA C, XIE S, ZHANG W, *et al.* Chemical Catalysis[J], 2021, 1(2): 437–455.
- [15] KANBUR U, ZANG G, PATERSON A L, *et al.* Chem[J], 2021, 7(5): 1347–1362.
- [16] ZHENG J, LIN Y, LIU F, *et al.* Chemistry-A European Journal[J], 2013, 19(2): 541–548.
- [17] RORRER J E, TROYANO-VALLS C, BECKHAM G T, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2021, 9(35): 11661–11666.
- [18] KOTS P A, LIU S, VANCE B C, *et al.* ACS Catalysis[J], 2021, 11(13): 8104–8115.
- [19] JIA X, QIN C, FRIEDBERGER T, *et al.* Acta Polymerica Sinica[J], 2016, 2(6): e1501591.
- [20] ZHANG F, ZENG M, YAPPERT R D, *et al.* Science[J], 2020, 370(6515): 437–441.
- [21] TANG T, CHEN X, MENG X, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2005, 44(10): 1517–1520.
- [22] GONG J, CHEN X, TANG T. Progress in Polymer Science[J], 2019, 94: 1–32.
- [23] JIE X, LI W, SLOCOMBE D, *et al.* Nature Catalysis[J], 2020, 3(11): 902–912.
- [24] XU G, JIANG H, STAPELBERG M, *et al.* Environmental Science and Technology[J], 2021, 55(9): 6239–6247.
- [25] HUO E, LEI H, LIU C, *et al.* Science of The Total Environment[J], 2020, 727: 138411.
- [26] PIFER A, SEN A. Angewandte Chemie International Edition[J], 1998, 37(23): 3306–3308.
- [27] BÄCKSTRÖM E, ODELIUS K, HAKKARAINEN M. Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2017, 56(50): 14814–14821.
- [28] BÄCKSTRÖM E, ODELIUS K, HAKKARAINEN M. ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2019, 7(12): 11004–11013.
- [29] JIAO X, ZHENG K, CHEN Q, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2020, 59(36): 15497–15501.
- [30] ZHU J B, WATSON E M, TANG J, *et al.* Science[J], 2018, 360(6387): 398–403.
- [31] SHI C, LI Z C, CAPORASO L, *et al.* Chem[J], 2021, 7(3): 670–685.
- [32] ABEL B A, SNYDER R L, COATES G W. Science[J], 2021, 373(6556): 783–789.
- [33] MOHADJER BEROMI M, KENNEDY C R, YOUNKER J M, *et al.* Nature Chemistry[J], 2021, 13(2): 156–162.
- [34] HÄUBLER M, ECK M, ROTHAUER D, *et al.* Nature[J], 2021, 590(7846): 423–427.

(编辑 张雨明)