



废弃塑料的升级回收利用: 策略、现状与前景

许振^{1*}, 高通¹, 刘雪琪¹, 许建军^{2*}

1. 西北工业大学化学与化工学院, 西安 710000

2. 东北财经大学现代供应链管理研究院, 大连 116025

* 联系人, E-mail: zhen1@nwpu.edu.cn; xujianjun@dufe.edu.cn

2024-09-25 收稿, 2024-11-14 修回, 2024-12-23 接受, 2024-12-30 网络版发表

国家自然科学基金(72371059)、西北工业大学师资队伍建设项目(0652024GH0201287)和西北工业大学启动经费项目(G2024KY05107)资助

摘要 废旧塑料的处理亟需高效且可行的解决方案, 以兼顾环保与资源的可持续利用. 过去二十年, 国家政策持续推动废弃塑料的规范化、清洁化和高值化发展, 严格限制落后产能, 并积极倡导废塑料的资源高效利用. 升级回收策略将低价值废塑料转化为高附加值产品, 对于有效利用碳资源、构建高效灵活的循环经济具有重要的意义. 本文基于开源数据, 介绍了塑料回收产业的现状与相关政策. 重点总结了废塑料高附加值利用的升级回收新技术. 总体而言, 政策、标准和物流体系亟需进一步成长和完善, 以弥补当前回收方法的经济短板; 升级回收技术虽然在适用性和扩展性方面展现了潜力, 但目前针对废塑料回收的研究仍存在空白, 且在能耗、效率等方面亟待优化.

关键词 废塑料, 政策, 升级回收, 催化, 级联策略

在过去五十年中, 塑料的迅速发展为全球化和经济增长提供了重要动力. 塑料具有轻量、气密、高加工性和耐用性的特点, 在现代供应链中扮演了关键角色. 到2023年, 全球聚合物的年产量已超过4亿吨(图1(a)), 相较于20世纪中叶, 增长了近300倍^[1]. 这些塑料主要用于包装和通用加工, 其中聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)和聚氯乙烯(PVC)占据了总产量的60%左右(图1(b)). 塑料的使用在极大地方便生产与生活的同时, 也带来了严重的环境代价, 大量塑料废弃物对处理和回收系统造成了沉重负担. 2019年塑料产量近4亿吨, 而废塑料高达3.53亿吨, 其中67%为一次性塑料产品(图1(c))^[2], 如包装和其他快速消费品. 近20%的塑料废物被随意丢弃, 自然界中部分塑料分解为微塑料和纳米塑料, 造成持续的健康和环境风险^[2]. 塑料污染的治理已成为全球关注的焦点, 逐渐演变为影响全人类命运的重要议题. 但与其他社会问题不同的是, 塑料污染具有交叉学科的复杂特性, 技术的发展受到多方面影

响, 并尤其受到市场和政策的影响, 因此, 塑料回收技术的开发需要对相关领域的系统考量. 本文首先追溯了塑料处理与回收技术的发展过往, 针对我国处理塑料的主要技术手段, 对政策和技术特点进行了归纳总结. 之后, 作为突破旧技术局限的重要技术手段, “高价值利用”在近几年的政策文件中频繁出现. 本文对升级回收的技术的发展现状进行了整理, 以进入市场应用阶段的热化学法为中心展开, 并详细介绍了两类在近3年研究中对废塑料价值提升有突出作用的光催化和级联策略新技术. 对于其他相关的技术, 本文也做了扼要的概述. 最后, 针对塑料处置的复杂科学问题, 本文对政策、市场与技术研究角度对未来升级回收技术的发展进行了展望与评价.

1 塑料回收政策与行业发展概况

国家政策在推进塑料回收行业技术和产业发展方面起到了关键性的引导作用(图2). 自1995年《固体废

引用格式: 许振, 高通, 刘雪琪, 等. 废弃塑料的升级回收利用: 策略、现状与前景. 科学通报, 2025, 70: 2862–2877

Xu Z, Gao T, Liu X, et al. Upcycling of waste plastics: strategies, status-quo, and prospects (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 2862–2877, doi: 10.1360/TB-2024-1012

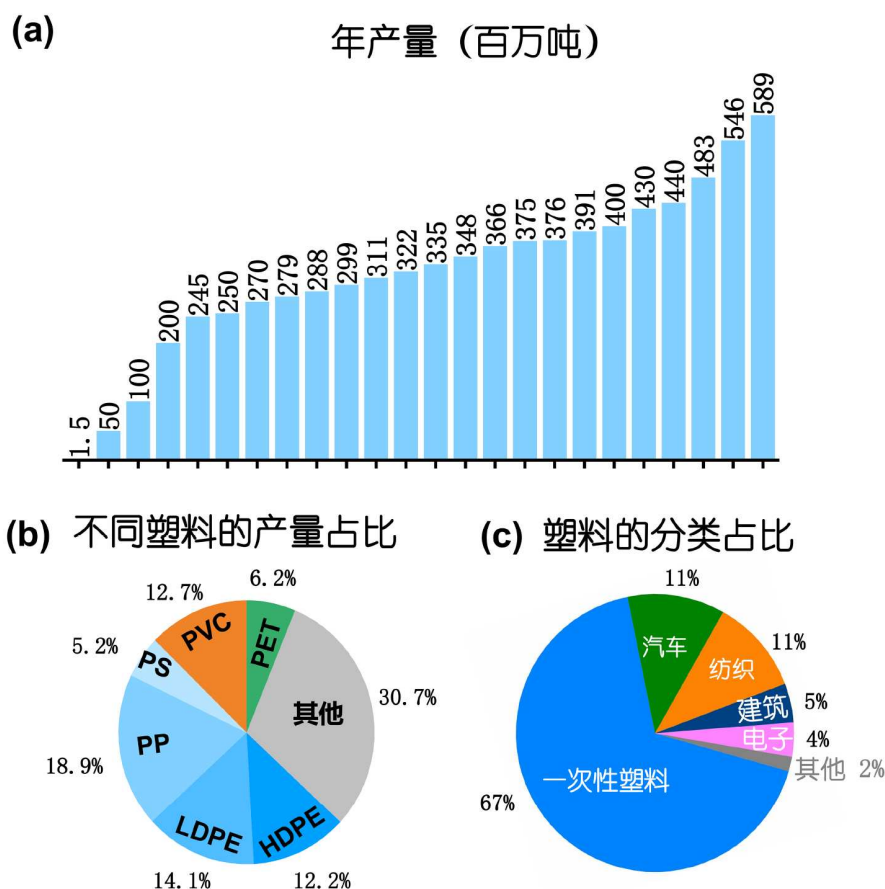


图 1 (网络版彩色)塑料生产与处置现状。(a) 塑料产能变化趋势和预测(1950~2050年), 数据来源于Statista数据库“Production Forecast of Thermoplastics Worldwide from 2025 to 2050”和“Annual Production of Plastics Worldwide from 1950 to 2023”两份报告^[3]; (b) 不同塑料的产量占比, 数据来源于“Plastics—The Fast Facts 2024”^[4]; (c) 塑料的分类占比, 数据来源于UNEP报告“Turn off the Tap”^[2]

Figure 1 (Color online) Status-quo of plastic production and management. (a) Trend and forecast of plastic production capacity (1950–2050), data sourced from the Statista database reports “Production Forecast of Thermoplastics Worldwide from 2025 to 2050” and “Annual Production of Plastics Worldwide from 1950 to 2023”^[3]; (b) production share of different plastics, data sourced from “Plastics—The Fast Facts 2024”^[4]; (c) classification proportion of plastics, data sourced from the UNEP report “Turn off the Tap”^[2]



图 2 (网络版彩色)国家政策推动塑料回收行业技术和产业发展

Figure 2 (Color online) National policies to promote the development of technology and industry in the plastics recycling industry

物污染环境防治法》开始实施以来已有30年。近几年《“十四五”循环经济发展规划》《“十四五”塑料污染治理行动方案》《关于加快构建废弃物循环利用体系的意见》等文件为废塑料污染治理和废弃资源利用提供了政策指导。在这些政策的推动下,我国塑料回收产业已从最初“以回收企业为核心的买卖旧物”阶段,发展到如今以“制造企业为核心的绿色原料替代发展阶段”。新阶段下,循环经济被确定为国家经济高质量发展的重要方向。国家发展和改革委员会、生态环境部等相关部门出台了系列政策和标准,旨在继续、逐步提升废弃物的资源化回收利用能力,推动循环经济发展。国家发展和改革委员会、生态环境部等相关部门制定了一系列政策和标准,《“十四五”循环经济发展规划》《“十四五”塑料污染治理行动方案》《关于加快构建废弃物循环利用体系的意见》《废塑料污染控制技术规范》等文件设定了具体的资源产出率目标,旨在持续地、量化地、逐步地提升废弃物资源化回收利用能力。地方政府积极响应,通过财政支持等方式推动塑料回收产业发展。如重庆市建立了市级财政保障机制,为废旧农膜等塑料回收项目提供每吨2500元的补贴,确保回收企业利润。这些措施为我国塑料回收产能发展创造了良好经济环境。目前,我国每年回收废塑

料超过1800万吨,2021年塑料回收总产能达到1900万吨^[5],回收利用率在全球范围内居领先地位(表1)。然而,塑料回收在废塑料处理方法中占比依然较低,每年回收量仅占处理总量的十分之一。当前塑料回收行业存在千万吨级产能缺口,造成这一现状的根本原因在于缺乏适宜大规模应用、经济且环保的新技术。

2 塑料处理的主要方法与相关政策

塑料填埋、焚烧和机械回收等高效塑料处理技术在全球得到广泛应用。填埋和焚烧是塑料垃圾处理的主要方式。每年,约50%的塑料垃圾被埋在垃圾填埋场。但与普遍印象不同,填埋处理并不是一种低成本的解决方案。塑料废弃物的填埋直接成本高达~¥150每吨^[16],而且填埋场的修复费用更为高昂。例如,中国深圳的玉龙填埋场的环境修复工程投资高达21亿元。《“十三五”全国城镇生活垃圾无害化处理设施建设规划》规划了高达241.4亿元的填埋场治理投资。高额的维护和治理成本使得填埋成为一种长期的经济和环境负担。此外,塑料在自然条件下会缓慢释放有害污染物。这些物质不仅会污染土壤和地下水,还可能进入大气中,加剧温室气体排放。由于填埋法对环境的长期危害和沉重的经济负担,填埋法的可持续性受到广泛质疑。

表 1 中国、欧盟和美国各类塑料需求和回收量表
Table 1 Demand and recycling capacity of plastics in China, the EU and the US

	年份	塑料类型	需求量(百万吨)	回收量(百万吨)	回收率(%)
中国 ^{a), b), c)}	2020	PS	3.7	0.6	16
		PE	39	3.3	8
		PP	32	3.1	10
		PET	9.5	5.1	54
	2021	塑料总量	111	18.9	17
欧盟 ^{d), e), f)}	2019	EPS	2.0	0.15	7
		PS	3.2	0.23	7.2
		PE&PP	24.7	6.0	24.2
	2021	PET	4.0	2.4	60
		PVC	5.1	1.0	19.6
		塑料总量	57.2	11.3	22.5
美国 ^{g), h)}	2020	PS	2.3	0.02	0.9
	2021	塑料总量	61.5	3.09	5.6

a) 中国塑料需求: 2020年PS需求数据来源于相关报告^[5], PE和PP需求数据基于独立商品情报服务(ICIS)供需数据库的两项分析^[6,7]; 2020年PET需求数据引用自Forward The Economist市场分析报告^[8]; b) 中国塑料回收量(PS、PE、PP和PET): 数据基于中国塑料废料需求结构, 对2020年回收塑料总量重新计算^[9]; c) 中国总体塑料需求和回收: 数据来自中国商务部的2020年报告和国家统计局数据库^[10] (www. data.stats.gov.cn); d) 欧洲EPS需求和回收: 2018年数据摘自EUMEPS数据库(<https://eumeps.org>), 最后更新于2024年1月份; e) 欧盟塑料(PS、PE、PP、PVC和PET)需求量和回收量: 2021年欧盟的需求和回收数据来源于PlasticEurope、EUROMIA和Plastic Recyclers Europe报告, 并经过重新计算^[11-13]; f) 欧洲总体塑料需求和回收: 2021年数据摘自PlasticEurope报告^[11]; g) 美国PS需求和回收: 2020年美国PS需求量数据来自于当年市场规模除以价格估算得出, 回收量数据来源于美国环境保护署报告(EPA)^[14]; h) 美国总体塑料需求和回收: 2018年需求数据来源于<https://www.statista.com>, 基于美国化学理事会数据库(<https://www.statista.com>), 而回收数据则来自美国EPA报告^[15]

因此“十四五”规划中明确指出,未来将不再规划新的垃圾填埋场。塑料垃圾的治理将转向更为环保和经济的方式。塑料焚烧法可将塑料化学键的化学能转化为热能和电能,经济回报也更为显著,每吨塑料废弃物焚烧处理的利润约为¥600。正因如此,焚烧发电设施近年来成为了国家政策支持的重点领域,塑料焚烧量占处理总量的18%。国家发展改革委和生态环境部在2021年印发的“十四五”塑料污染治理行动方案中,明确提出要全面推进垃圾焚烧设施建设,补齐各地生活垃圾焚烧处理能力的短板,以提高整体处理效率。尽管焚烧处理具备一定的经济效益和减容优势,但其对环境的影响不容忽视。虽然,在《废塑料污染控制技术规范》《恶臭污染物排放标准》等国家标准的推动下,塑料垃圾焚烧已能显著减少设施附近异味对空气质量的影响,然而,焚烧过程中的温室气体排放仍是一个挑战。2018年全球塑料焚烧产生的二氧化碳高达37.5亿吨,占全球二氧化碳排放量的2%^[17]。焚烧排放的二噁英等有毒副产物会对大气环境和周边人员的健康造成持续威胁。焚烧设施的稳定运营需要规模效应,低容量焚烧技术的研发与试点也成为了国家政策所关注的一个方向。虽然塑料焚烧在短期内是缓解塑料废弃物处理压力的有效手段,但要实现长期可持续发展,还需在技术升级、污染防治和公众参与上进行更深入的探索和改善。

为促进循环经济的发展,废塑料回收再生一直是塑料处理行业的发展方向。当前塑料回收市场主要依赖机械回收法。2020年机械回收法在塑料回收市场中占比高达90%^[18]。虽然机械回收法具有简单和高效的特点,但在环境、经济和性能方面存在一定缺陷。机械回收法在热处理中塑料会发生分解和氧化反应,容易向大气释放有害气体并污染冷却水^[19];再生的塑料产品机械性能一般较差,生产时需要混合大量原生塑料(70wt.%~90wt.%),添加抗氧化剂、交联剂、塑化剂等添加剂修复聚合物的分子间作用力^[20]。机械回收法也存在处理成本过高和产物的经济价值明显不足的问题。Google&AFARA调研发现,全球范围内塑料机械回收技术的平均成本约为1000美元/吨,处理成本与原生塑料价格相近,导致塑料回收缺乏经济竞争力^[16,21]。

作为机械回收技术的补充,升级回收技术的发展为解决塑料再生的环境和经济困境提供了机遇^[22,23]。废旧塑料的解聚再生、燃料化和溶剂再生等回收方法能够在更低污染的条件下将废塑料转化为化学品或高

品质再生塑料^[19]。相关技术占据了塑料回收市场规模的10%^[18]。代表性技术有美国Honeywell公司的Up-Cycle技术和Agilyx公司的技术,通过解聚再聚合的方式将废旧PS转化为单体原料,而后再重新聚合为原生PS^[24,25]。这些技术虽然有助于环保,但经济方面仍面临挑战:(1)产品价格波动大、价值低,利润空间不稳定;(2)废塑料供应体系尚不完备,产能提升较为困难;(3)利润空间易受到挤压^[2];此外,将塑料裂解后转化为燃料(燃油和燃气)通常用于满足厂区内能源供应^[26],虽然目前实验室有大量新的化学回收技术可以将塑料转化为高品质燃油或气态烃^[27~33]。但燃料化也有着产品价值低和价格波动性高的问题。

我国“十四五”规划为未来塑料回收技术的发展指明了方向,强调了提高再生材料质量和原级利用的重要性。传统的、高污染的、低经济性的塑料再生技术可能被逐步淘汰出市场。将废塑料转化为具备原生资源品质的塑料再生技术,以及更高经济和生态价值的升级回收技术(例如将塑料转化为烷基苯^[34]、芳香烃^[35]、表面活性剂^[36]、药物^[37]和香料等高价值精细化学品的技术)将占有一席之地^[38]。因此以下,将以国家政策为导向,讨论化学升级回收技术并对其面临的问题做简要总结。其中,将以市场占有率最大的热化学法为中心,并介绍近年来在产物价值提升方面有巨大突破的光化学法和级联升级策略。此外,也对一些新颖的升级回收思路做了简要总结。

3 升级回收技术

3.1 升级回收的含义

升级回收的具体定义尚具争议,但综合文献观点,广义来讲^[37~48],可以将塑料的升级回收概括为以下含义:相比现有状态或其简单物理机械回收产物,能将废旧高分子材料转化为具有较高经济价值、环境效益、产物品质的过程。升级回收分为物理升级回收和化学升级回收。物理升级回收不改变聚合物的分子结构而改变聚合物的成分。通过与淀粉、秸秆、贝壳粉及其他农业和工业废料等环保成分混合,寻求外观、功能和美学的创新,获取价值提升。家具、小型消费品和室内装饰是常见的物理升级回收产品。这里不再做赘述。化学回收一般寻求在分子层面对聚合物进行转换,生成高价值的化学品和材料。化学升级回收技术种类繁多,包括热催化法、离子液体法、微波法、生物法、

光催化法等. 在这些技术中, 一些热化学升级方法经过数十年的发展, 已进入中试和示范生产阶段. 这些方法通常将塑料转化为燃油或其他基本化学原料, 并已在市场上占据了可观的份额(约5%)^[18]. 一些知名的化学企业均参与其中. 例如, 巴斯夫在中国广州的化学回收工厂通过将混合塑料裂解油精馏获取基础化学原料; Plastic Energy通过反应精馏工艺, 将聚合物分解为单体; Agilyx利用低压下的PS热解聚高选择性额获取苯乙烯单体, 这些案例均已具备万吨以上的产能. 此外, 光催化法、热催化法及级联策略展现了显著优于常规方法的经济表现, 实现了一个数量级的价值提升, 可能为现有技术经济性的进一步发展提供宝贵的改进思路. 因此, 本章将以热催化升级回收为中心展开, 同时介绍光催化升级回收和级联策略升级回收法. 对于其他具有创新性和潜力的回收方法, 将在本章末尾进行简要总结.

3.2 升级回收

3.2.1 热催化升级回收

早期的热催化升级回收主要利用传统的分子筛类催化剂来分解聚烯烃类塑料(主要是PE和PP)获取燃料或基础工业原料. 传统的分子筛催化升级揭示了聚合物分解产物选择性与催化剂结构的构效关系^[49]. 这一关系主要归纳为两个主要影响因素, 即催化剂酸性和催化剂形貌. 基于恰当的酸性和形貌, 可以实现对液态和气态烃类的高选择性和焦炭产物的抑制^[50]. 例如, 使用强质子酸性的催化剂催化转化PE或PP塑料时, 由于酸性位点增多, 聚合物引发和断裂分解的反应活化能垒降低, 促进了烃类物质的分解断裂, 提高了对于低碳数烃类和各类烯烃的选择性; 而且强酸性催化剂对于构建金属/分子筛型催化体系和促进芳香化合物的生成也有辅助作用^[51]. 尽管通过对传统分子筛类催化剂的结构调控可以实现产物中选择性、产率和结构的控制, 但这类催化剂有限的催化位点, 使得催化转化聚烯烃所得的产物选择性不够高, 稳定性差, 且容易因结焦失活. 因此, 在传统分子筛类催化剂基础上, 衍生出了新型复合催化剂, 以实现更高选择性、稳定性的聚烯烃类聚合物的催化转化.

复合型催化剂(composite catalyst)是一类具有多种不同催化位点的催化剂, 能够在同一反应过程中同时执行几种不同的化学转化. 在塑料回收的研究中, 将分子筛类酸性催化剂与金属位点结合构建新型催化体系

是一个重要的研究方向. 这类催化剂利用了传统分子筛催化剂酸性可调和多孔的特性, 通过催化剂表面催化位点的修饰, 赋予了催化剂新性能, 包括氢化、烷基化和芳香化反应等^[32,52]. 例如, 为了实现可控的复合型催化剂调控的聚烯烃分解, 实现对产物不饱和度以及正/异构化产物比重的调控, 可以调和金属位点含量和酸性位点含量的平衡^[49,53], 即复合型催化剂的金属/酸位点平衡(MAB). 如图3展示的金属位点与酸性位点的关系, 一般情况下, 当金属位点含量高时, 得益于金属位点对脱氢和加氢等反应的高活性(例如Zn、Pt、Pd、Ga、Cr、Ag)^[54~57], 不饱和烃类与金属活性位点的接触机会会增加, 而受酸性位点催化的聚烯烃 β -剪切被抑制, 聚合物链在断裂前获得了更多异构化的机会^[58], 从而促进了氢化作用和异构化反应的加强, 导致支链产物的增多^[59~61]; 同时, 由于链剪切被抑制, 一定时间内产物中的固体含量增多, 气态产物减少^[62]. 然而, 以上一般性结论也存在例外^[58]. 聚合物分解反应的动力学对催化剂调控产物结构也可能具备重要的影响^[63]. 当产物中包含大量残留聚合物时, 这些残留聚合物可能占据催化的活性位点, 使分解碎片无法形成稳定的异构体, 不稳定的阳离子化合物经历基团重排后, 迅速经历 β -剪切反应, 被转化为更小的挥发性碎片, 这使得异构体产物分布与催化剂的构效关系失去了明显的相关性^[58]. 同时, 附着在催化剂活性位点上的聚合物链则经历循环异构化机理, 形成一定支化程度的聚合物. 这种聚合物的支化程度则与催化剂的MAB相关. 在高MAB催化剂催化下, 残留聚合物倾向于形成高度支化的聚合物链.

除了可以通过复合型催化剂的MAB调节聚烯烃塑料分解产物的选择性外, 金属位点本身的特性也扮演着重要角色^[64]. 过渡金属中, 不同金属对于催化C-C键断裂的能力有明显差异^[64]. 其中第八副族和第九副族的过渡金属(Ru、Os、Co、Rh、Ir)对于脱氢反应和C-C键断裂反应能够有效地降低反应能垒, 提升反应活性. 相较之下, 第十副族的金属(Ni、Pt、Pd)对于以上反应的催化效果相对较差, 而第十一副族(Cu、Au、Ag)的金属对上述反应缺乏活性.

3.2.2 光催化升级回收

除了研发新的催化剂, 利用传统催化剂施加新的反应条件也可以构建新的聚合物催化反应路径. 例如, 可以利用一些传统的路易斯酸/碱, 通过特殊的光作用促进聚合物发生分解和转化. 其中光催化分解主要是

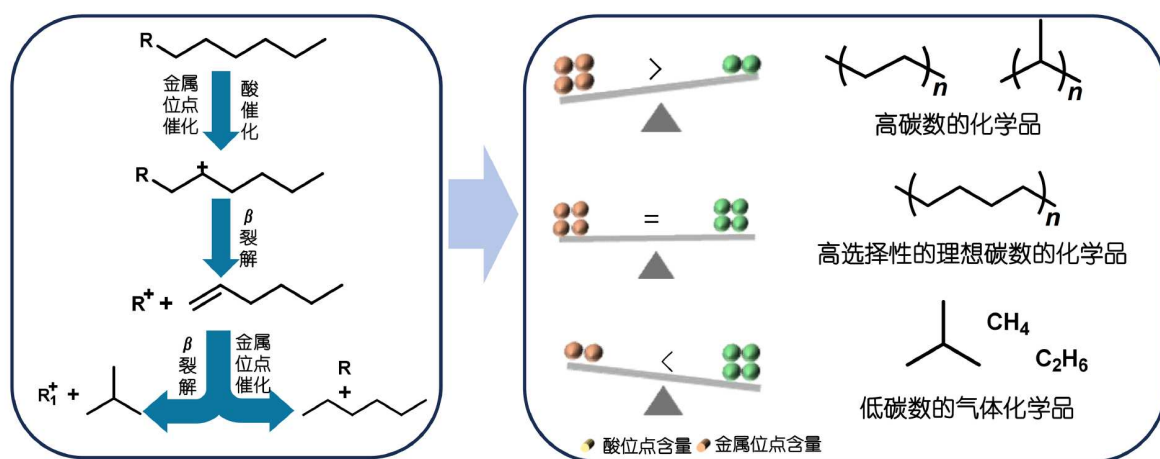


图3 (网络版彩色)金属/沸石酸性催化剂催化加氢裂化反应及金属位点与酸位点含量对聚烯烃加氢裂化的影响^[49]

Figure 3 (Color online) Reaction pathway of polyolefin hydrocracking over metal/zeolite acid catalysts and the influence of metal site and acid site content on polyolefin hydrocracking^[49]

在催化剂(质子酸, 路易斯酸)的作用下^[65], 将光能转化为化学能并激活塑料底物, 利用温和条件下的反应(如, 质子化反应、氢原子转移反应等)来断裂强的C-C和C-H键, 促进塑料发生分解并转化为芳香化合物^[65]. 例如, 光引发的苯-HX- AlX_3 反应, 在较低温度下和含有少量水的环境内, AlX_3 与苯($<40^\circ\text{C}$)生成 $[\text{C}_6\text{H}_7]^+[\text{Al}_2\text{X}_7]^-$ 超强酸(图4(a)), 随后引发聚苯乙烯质子化和脱苯基反应, 高选择性地获取苯^[66], 图4(b)展示了已经报道的 $[\text{C}_6\text{H}_7]^+[\text{Al}_2\text{Br}_7]^-$ 超强酸的分子结构^[67]. 基于该反应, Xu等人^[37]建立了PS的级联升级工艺, 将PS选择性且高效率地转化为二苯甲烷、二苯甲酮等化合物, 在10 h内, 能够实现接近100%的转化率和90 mol%以上的高选择性. 其次, 光催化降解还涉及氢原子转移(HAT), 包括直接氢原子转移(d-HAT)和间接氢原子转移(i-HAT), d-HAT一般是在光作用下, 通过光催化剂激活聚合物底物, 并提取底物中的氢形成活性自由基; i-HAT是光作用之后, 光催化剂的活性位点通过单电子转移产生自由基, 该自由基作为氢受体刺激底聚合物链形成聚合物自由基, 两种聚合物自由基通过之后的氧化和 β 裂解降解形成含氧的芳基化学品. 基于HAT反应机理, Huang等人^[68]采用一种光驱动, 酸催化的方案, 对PS废料进行化学回收. 使用商用PS在紫外光(405 nm)、酸催化剂和氧气的作用下, 转化为甲酸, 苯甲酸, 苯甲酮化学品, Oh和Stache等人^[69]采用 FeCl_3 作为光催化剂, 在白光LED灯和富氧环境下, 在20 h内实现了PS光氧化降解, 产生了23 mol%的苯甲酮产物. 应用甲苯磺

酸一水合物($p\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)作为催化剂时, 在405 nm辐照下生成单线态氧($^1\text{O}_2$), $^1\text{O}_2$ 从聚合物中抽离一个氢原子, 并通过氧化裂解为苯甲酸、甲酸和苯乙酮. 该方法也具有较高的适用性, 在对PS泡沫及其他PS产品降解时都保持了较高苯甲酸产率(36%~51%). 此外, Xu等人^[70]添加卟啉基多孔有机聚合物作为光催化剂(PPOP)与 $p\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 共同作用, 通过370 nm的紫外光照射, 实现了聚苯乙烯在空气中高效氧化分解, 显著提高了苯

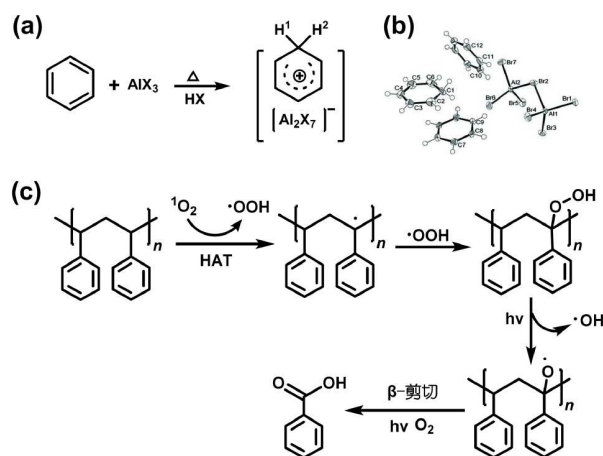


图4 光引发的PS酸催化分解与HAT反应. (a) $[\text{C}_6\text{H}_7]^+[\text{Al}_2\text{X}_7]^-$ 超强酸的反应式; (b) $[\text{C}_6\text{H}_7]^+[\text{Al}_2\text{Br}_7]^-$ 的分子结构^[67]; (c) 光催化氢原子转移反应机理降解PS^[65]

Figure 4 Photoinitiated PS acid-catalyzed degradation and HAT reaction. (a) Reaction formula of $[\text{C}_6\text{H}_7]^+[\text{Al}_2\text{X}_7]^-$ Superacid; (b) molecular structure of $[\text{C}_6\text{H}_7]^+[\text{Al}_2\text{Br}_7]^-$; (c) photocatalytic hydrogen atom transfer reaction mechanism for degradation of PS^[65]

甲酸的产率(72%),同时该方法也可以用于PS衍生物和PS基塑料废弃物的降解,回收高价值的苯甲酸产品。

量子点采用半导体光催化剂在合适的光照作用下产生电子-空穴(图5),光催化剂表面的电子和空穴与氧气反应生成氧自由基($\cdot\text{O}_2$)。在光催化氧化的过程中, $\cdot\text{O}_2$ 将聚合物转化为聚合物自由基中间体,这种自由基中间体会发生 β 断裂形成小分子化学品。Cao等人^[71]介绍利用光催化剂 C_3N_4 在可见光作用下将聚苯乙烯氧化成芳基含氧化合物,在 C_3N_4 和可见光作用下,光催化剂表面的电子和空穴与氧气反应生成 $\cdot\text{O}_2$,PS被 $\cdot\text{O}_2$ 进攻氧化并发生 β 断裂,产生了各种小分子产物对异丙基苯酚、乙苯和仲丁苯等分子,并通过进一步氧化,生成苯甲醛、苯乙酮、苯甲酸,这些芳香烃的产率达到60%。

3.2.3 级联策略升级回收

级联策略升级回收通过两个或多个串联的高选择性的有机化学反应,实现聚合物到特定分子结构的转化。如图6所示,一般先让聚合物先经历分解反应生成级联中间体,随后再将中间体转化为高价值化学品^[38],例如,药品、芳香化学品、表面活性剂等精细、专用化学品。该策略具有反应流程简单,产物选择性高,反应效率高、工业适用性强的优势。级联升级中的分解

是回收的核心,高选择性的升级回收需要建立在高选择性的聚合物分解反应之上。

当下利用级联工艺已经取得了丰富的成果,Xu等人^[38]利用级联工艺实现了对废PP、PE和PP/PE混合塑料的化学级联回收,并获取了高价值的表面活性剂(图7(a))。首先通过温度梯度热解法将PP、PE转化成高产率的中间体蜡产品,温度梯度控制防止了PP/PE发生过于剧烈的热解反应,抑制蜡完全降解成小分子,降低气体烃产率,并提高了蜡的产率达到90%,随后通过中间体蜡在硬脂酸锰的氧化及碱性环境中的皂化反应中获得高价值、大市场容量的表面活性剂产品。这种化学级联策略提供了一种可持续的PP、PE废塑料处理方法,有效解决PE、PP废料的回收利用问题,同时为表面活性剂行业提供原材料,具有重要的经济和环境价值。此外,Huber课题组^[72]也利用级联策略,基于经典的羰基化催化体系,建立了将HDPE升级回收为脂肪醛的工艺路线。脂肪醛中间体可以继续还原或氧化制取脂肪醇和脂肪酸。进一步展现了级联法在提升废塑料价值上的重要作用。

针对PS的级联升级回收,可以高温解聚降解,获得苯乙烯中间体^[74],可以利用苯乙烯的再聚合制备聚苯

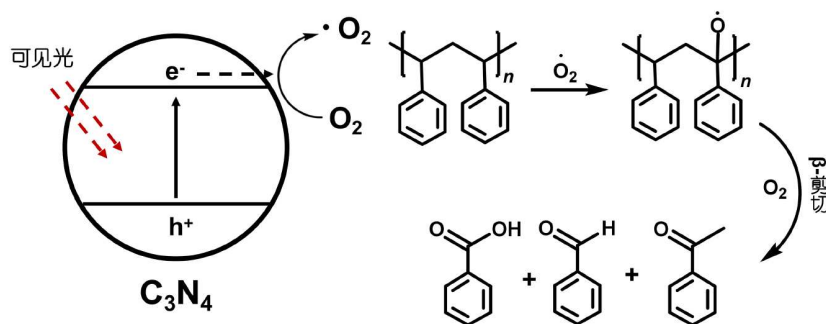


图5 光催化量子点反应机理降解PS^[71]

Figure 5 Photocatalytic quantum dot reaction mechanism for PS degradation^[71]

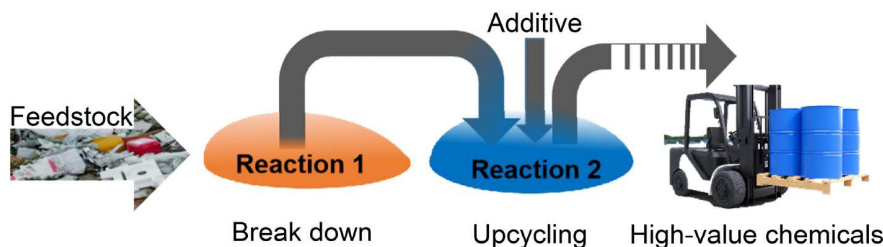


图6 (网络版彩色)级联策略升级回收示意图

Figure 6 (Color online) The schematic description of cascade strategy upcycling

乙烯,也可以对苯乙烯双键进行官能团化,升级回收为苯醇、苯基氯化物和苯酮等产品^[75-77]。此外,PS也可以转化成基础原料苯,通过对苯的升级转化为高价值的化学品。Xu等人^[37]将PS在 AlCl_3 催化作用下降解为苯,然后将苯升级为二苯基甲烷、二苯基甲酮、1,2-二苯乙烷、4-苯基-4-羧基丁酸四种高价值的化学品。级联升级回收采用低成本的 AlCl_3 催化剂,不仅获得了高的中间体苯的产率(90%),而且最终高价值的化学品极大地补偿了聚合物废物的回收成本。公斤级的放大实验和工业规模的技术经济分析表明了PS的化学级联升级回收策略具有高的实际应用性和经济可行性。Munya-neza等人^[73]采用更简单的催化热解的方法将PS降解为苯,利用酰基/烷基和亚砷酰氯添加剂将其衍生化,获得了9种高价值的化妆品和制药相关的酮类和硫化物化学品(图7(b)),表明了级联策略对于PS升级回收为多种高价值化学品的可扩展性和高的灵活性。

此外,生物级联方式也被用于塑料的升级回收。例如,可以将PS的降解中间体苯乙烯或苯甲酸通过生物发酵升级为成芳香醇、苯基羧酸、马尿酸等物质^[78-81]。Sullivan等人^[80]将化学与生物催化级联的方式将混合塑料(PS、HDPE和PET)转化为有价值的产品(图8)。首先通过金属催化的自氧化将混合聚合物解聚成含氧小分子中间体,包括脂肪酸,苯甲酸和对二甲

酸等物质,然后通过微生物的生物发酵将这些含氧化合物转化为 β -酮己二酸酯或聚羟基烷酸酯化学品。这种化学-生物级联策略也表明了级联升级回收的高扩展性。

3.2.4 其他回收方法

除了上述方法外,微波法、电催化和生物酶催化法也取得了可喜的发展。以下对这些方法进行简要的介绍和讨论。

微波法升级回收。微波法的主要优势在于反应效率高和热传递均匀,显著改善光、热分解在能量传递过程中存在的问题,并进一步提高催化的效率(图9)^[82]。在一定介质条件下,微波引发的热传导主要受到微波场强的影响,而不像传统热传导过程中那样受温差控制^[83]。这一特点使得微波调控的反应过程更具可控性,并能够有效抑制因温度分布不均匀而引发的副反应。一般而言,微波引发的聚合物分解过程涉及三种主要的能量传递机制:(1)微波吸收剂直接吸收能量并将其转化为热量,进而传递给聚合物;(2)催化剂吸收微波吸收剂释放的热量,再将热量传递给聚合物分子,引发热催化分解;(3)反应物直接吸收微波能量,通过激活反应物与聚合物发生反应。对于前两种机制,微波吸收剂是微波作用的媒介。例如, SiC (碳化硅)材料是典型的微波吸收剂。将酸性分子筛覆盖在 SiC 材料表面,可以

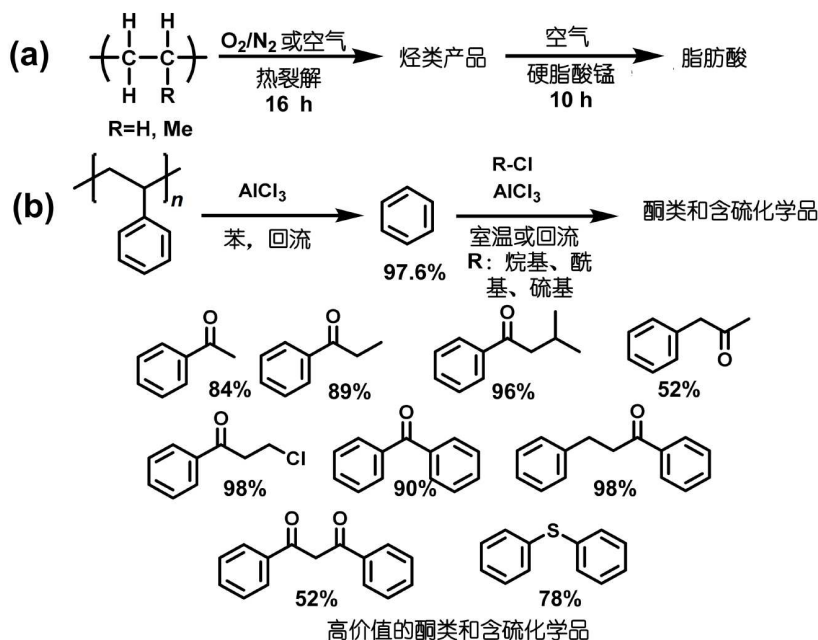


图7 聚烯烃塑料的两种级联升级路线。(a) PP/PE化学级联升级回收^[36];(b) PS化学级联升级回收为9种高价值的化学品^[73]

Figure 7 Two upcycling pathways of polyolefin tandem upcycling. (a) Chemical cascade upcycling of PP/PE^[36]; (b) PS chemical cascade upcycling to 9 high-value chemicals^[73]

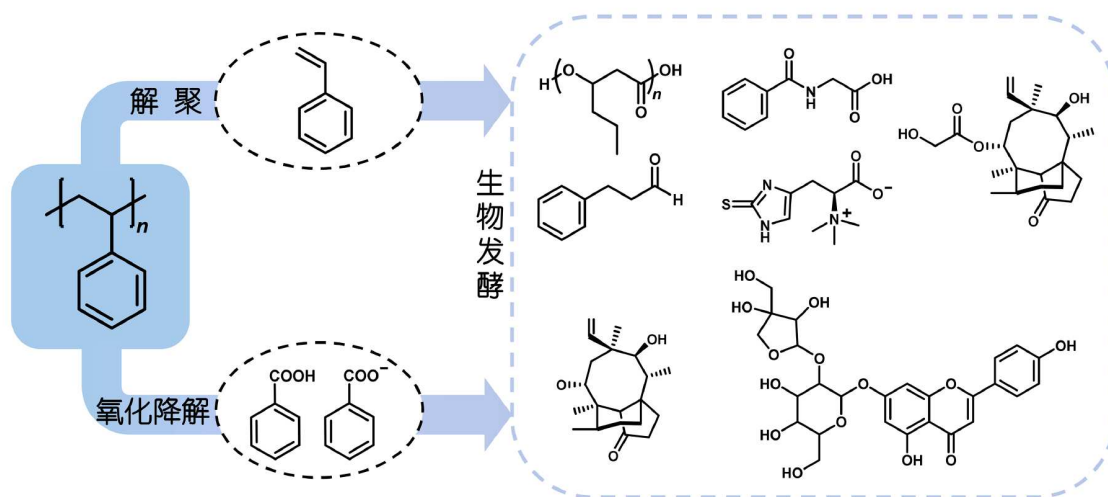


图8 (网络版彩色)PS的生物级联升级回收

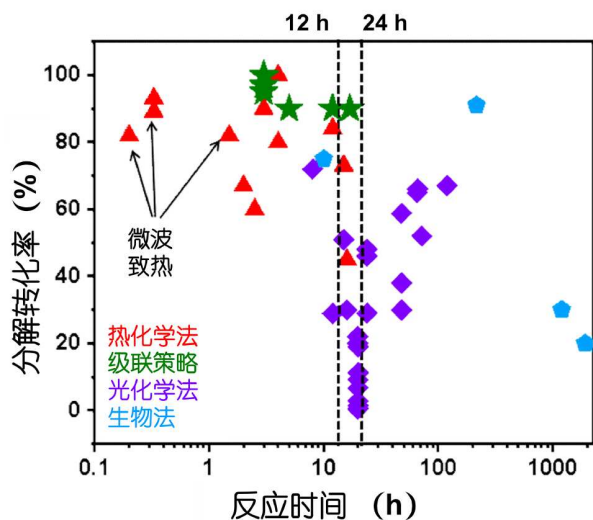
Figure 8 (Color online) Biological cascade upcycling for PS

制备出具有微波活性的催化剂^[83~85]. SiC吸收微波能量并转化为热量,进而将热量传递给表面的催化剂,引发塑料的热催化分解.第三种机制类似微波辅助的有机反应过程.极性键在吸收微波后被激活,导致放热或引发化学反应.一项关于PET水解的对比实验很好地展示了微波法在“局部加热”方面的独特作用.与传统的热水解法相比,微波辅助过程的转化率提高了约一倍^[86].这表明,微波法能够通过更为精准的能量传递机制显著提升反应效率.通过工艺设计和优化,微波法具有实

现低能耗、低成本回收的潜力.采用简单且经济的ZnO催化剂,在微波辐照下可有效将PET塑料转化为单体.该方法降低了投资和运营成本,相比PET的水解和醇解法表现出了更高的经济性和环保效益^[87].

电化学升级回收.高键能的C(sp³)-C/H(sp³)化学键在热反应过程中通常需要超过300℃的高温激发.而电催化反应则能够在低温下选择性地活化这些高键能化学键,促进聚合物链的断裂并规避副反应^[88].电化学升级回收塑料的主要方法有两种:一种是通过级联反应,将聚合物首先分解为单体,再利用电化学反应转化为目标的高价值产物;另一种则是将塑料直接在电化学池中进行转化.电催化级联回收的典型示例之一是2021年基于CoNi_{0.25}P电极的催化反应^[89].在该反应中,PET首先在KOH电解液中被分解为单体,然后通过电化学反应进一步转化为对苯二甲酸、甲酸盐和氢气.这一过程具有很高的法拉第效率^[90,91].除了电化学级联过程,聚合物也可以直接在电化学环境中解聚为单体^[92].例如,活化的Ni泡沫电极能够以93%的法拉第效率将聚对苯二甲酸二丁酯分解为单体.或者,在一例PVC的电化学回收过程中,聚合物也可以被直接转化为非单体化合物.在该过程中,DEHP塑化剂在阳极脱氢后与PVC发生反应,引发脱氯并生成氯化氢.氯化氢分子在阴极作用下与芳香烃反应,生成氯苯化合物^[93].这一反应展示了电化学方法在非单体化合物回收中的潜力和应用前景.

生物法升级回收.生物法升级回收塑料是一种具

图9 (网络版彩色)塑料通过光和热催化下主产物产率及反应时间^[82~86,109,110]Figure 9 (Color online) Yield of main products and reaction time of plastics by light and heat catalysis^[82~86,109,110]

有巨大潜力的技术,在能耗和选择性方面展现出显著优势。这一优势主要来源于生物酶催化过程的高度特异性,使得在相对较低的温度下即可实现物料的高选择性和高产率转化^[42]。生物过程通常在水相中进行,由于塑料一般不溶于水,酶催化反应体现为非均相催化反应的形式。塑料的粒径和分散性因此可能是影响酶催化传质效率的关键因素,事实上,塑料颗粒在自然环境中的降解速率与其粒径和形状之间也确实存在显著的相关性^[94],但这一问题依然需要在生物学研究中进行更深入的探讨。除了粒径因素外,酶与催化剂的相容性——即Sabatier原理——也是影响酶促反应效率的关键因素^[95]。只有当酶与底物之间的相互作用恰到好处时,反应的动力学才会达到最佳状态,否则反应速率将受到吸附和脱附过程的动力学限制。这一原理在PET的酶促分解反应中得到了验证,基于该原理推导的动力学模型与实验数据实现了良好的拟合^[96]。

自然界中塑料的生物降解过程极为缓慢,这可能与塑料粒径所导致的动力学减缓有关;另一方面,也可能是由于缺乏特异性酶导致的。尽管自然选择促使生物变异产生了能够催化合成塑料降解的特异性酶,例如Ideonella sakaiensis 201-F菌株被发现具备高效降解PET的能力,能够将PET转化为单体^[97],但筛选过程毕竟充满不确定性,因此,通过生物酶工程手段定向提升塑料降解效率便显得尤为重要。由于酯键和胺键在聚合物中较为常见,因此多数生物降解酶工程的研究聚焦于PET及其他含异原子的聚合物。基于Sabatier原理,通过优化酶与底物的相容性,PET的解聚速率得到了显著提升。有研究表明,利用一种工程角质酶催化的PET分解反应能够在10小时内实现90%的转化率,具备了实际应用的潜力^[98]。然而,遗憾的是,聚烯烃类塑料的生物降解仍面临较大困难,转化率普遍较低,通常需要10天以上的反应时间^[99]。

4 展望与结语

4.1 塑料升级回收技术的展望

不同的升级回收技术路径(如热化学、电催化、光催化等)面临的问题既具有独特性,也存在一定的共性。从宏观角度来看,其共性体现为废塑料规模化反应工程中的典型问题,即分解反应的均匀性和能量分布的问题。该问题的解决对于不同技术路径具有一定的共性,可以从工程角度优化发光和发热元件的能效,或对

反应器结构进行改进。而独特性则来源于各个技术路径的固有局限性与废塑料复杂性(如大分子结构和混合物成分)的相互作用。接下来,将对不同技术路径所面临的特有问题进行简要阐述。

热化学升级回收:热反应是化工实践中最为普遍的反应类型,也是化学升级回收研究中的重要手段之一。尤其在催化剂参与的热催化反应中,传热和传质的不均匀性成为影响反应的主要因素。聚合物的分解反应过程常常副反应较多,且分解过程难以控制^[100]。改善反应的传质、传热,优化反应可控性,可以从反应器的设计上下功夫。为了改善反应的传质和传热,进而优化反应的可控性,可以通过反应器设计进行改进。例如,可以利用过程强化的原理,将不同类型的反应器进行组合与优化,以提升热效率、实现均匀的热传递,并促进物料与催化剂的有效接触。比如,通过将精馏设备与流化床和催化剂填料结合,形成催化循环反应精馏塔,能够及时将产物从反应体系中分离出去,不仅优化了催化剂表面的传热与传质过程,还使得分解过程变得更加可控^[100,101]。

光化学升级回收:光化学回收具有高选择性和低能耗的优点,但是,光化学回收聚烯烃的反应效率不尽人意。例如,PS的HAT升级回收中降解时间极长。如图9所示,相比热催化反应,光催化转化PS为苯甲酸的产率要想达到40%以上一般需要20 h以上;如何在不使用溶剂,或者使用可回收的绿色溶剂的前提下提升光化学升级的反应效率是光化学回收所面临的难题。在光化学升级回收技术中,反应器工程可能提供有效的解决方案。例如,为了提高光照的均匀性,可以将单一反应器转变为多个细管反应器,通过增加反应介质(如溶液或熔液)与光源的接触面积提高反应均匀性与光的透过率。这种微流反应器的优化可以借鉴热化学升级回收中的过程强化策略。例如,非均相光催化可以在反应管中心加入毛细催化层,不仅提高反应效率,还能有效解决非均相混合物在细管中传质不均的问题^[102]。

级联策略:级联工艺升级回收依托苯、乙苯、苯甲酸、蜡等典型的上游化工产品作为中间体,并且将其进行串联化学反应转化制备高价值化学品。一些升级回收路线虽然在化学和经济上是可行的,但是可能存在比较优势的问题,这类问题以PS为典型。PS衍生苯的成本(~1100美元/吨)高于石油衍生苯的市场价格850美元/吨。这一现实问题实际上压缩了高价值化学品生产的利润空间。与直接用苯进行生产化学品相比,以苯作

为级联中间体缺乏比较优势。将 α -烯烃氧化转化为脂肪酸等表面活性剂的路线具体到应用的问题上也存在问题。链长选择性、链分布宽度都是制约聚烯烃转化为脂肪酸后产物质量的关键问题。此外,由于消费者自然主义消费的流行^[103~105],人造脂肪酸早已退出市场^[106,107],找到符合市场要求的表面活性剂产品亦是级联策略应用需要解决的问题。

微波法: 微波辅助塑料降解作为一种新兴的塑料资源化方法,具有较高的降解效率和能源利用率,展现了广阔的应用前景。然而,微波设备的制造和维护成本较传统热反应釜要高。尽管微波辅助塑料分解在实验室中显示出优异的热传递效果,但这一优势在放大生产过程中存在明显的局限性^[82]。除了成本问题外,微波法在放大实验或生产过程中面临的主要挑战是反应的均匀性问题^[108]。由于盲点和热点的存在,反应常常表现出不均匀性,导致能效降低。尽管通过改进波导设计,将波导件插入反应体系能够抑制盲点的产生,但反应器形制或反应工艺的进一步改进仍然是必不可少的。例如,将批量反应器改造为连续搅拌反应釜或流化床反应器,有助于提高反应的均匀性和整体性能。

电催化法: 电催化分解塑料的主要难题之一在于如何将塑料溶解在电解液中。虽然使用有机或强碱性电解液可以溶解聚酯类材料,但这些溶剂对于聚烯烃却无可奈何。聚烯烃塑料的溶解一般需要高温和对环境危害很大的芳香烃类溶剂。针对这些问题,除了开发绿色溶剂如离子液体外,也可以参考上述电催化级联反应的思路,利用电化学反应的高选择性特点,将塑料裂解产物进行选择性的转化升级。电催化法的电极能耗问题也需要继续优化,例如阳极的析氢反应(HER)增加了反应能耗,也产生了易燃易爆的氢气,这类反应可以用合适的电极体系替代^[88]。在工业规模上,电流密度、电压和能耗与实验室条件之间存在显著差异,这对反应器设计提出了巨大挑战。与电催化水分解反应中的应用不同,有机分子的电催化转化和塑料的电催化升值要求使用特殊的反应设备。目前,已有一些模拟实际应用的反应器,如膜电极反应器和流动电解槽反应器,这些反应器在解决塑料电催化升值方面可能会起到关键作用。

生物法: 阻碍生物法工业应用的主要问题在于转化效率(图9),虽然对于聚酯塑料,生物法的前沿研究已经在公斤级反应中展现出了高反应效率^[99],但是对于更主要的聚烯烃类塑料,生物法转化升级的效率依

然很低。仿照PET水解酶的研发过程,从亲油脂菌群中筛选并进行酶工程开发或者基因工程定向育种可能会对提升聚烯烃类物质的转化效率有帮助。微生物和酶可能对真实生活废塑料中的杂质敏感。其中的重金属成分和其他杂质可能导致酶失活。因此,针对生物法升级回收,可能需要开发特殊的预处理工艺,保证微生物在废塑料环境中的正常代谢。但是,这种工艺必然会增加生物法升级回收的成本,因此存在效率与效益平衡的矛盾。对于塑料在自然环境中的代谢,我们观察到了与粒径和形状的相关性。虽然,更大的表面积有助于塑料与酶和微生物的接触,但当塑料颗粒进入到微纳塑料范围内时,粒径的减小有可能不利于生物升级回收。因为微纳塑料对一些微生物具有新陈代谢抑制作用,会导致生物活性降低,因此,对于生物法升级回收,可能存在一个最佳的塑料粒径范围。

4.2 塑料回收政策、产业与技术的展望

“强化源头治理,推动资源高效利用,加大重点行业、重要领域绿色化改造力度,发展清洁生产,加快实现绿色低碳发展”(https://www.gov.cn/xinwen/2021-03/05/content_5590762.htm)发展清洁生产,促进经济社会发展全面绿色转型,是推动经济实现质的有效提升和量的合理增长的题中应有之义,也是全面建设社会主义现代化国家的必由之路。塑料污染作为全球环境问题的重要一环,与节能减排和碳达峰息息相关。和其他环境问题一样,塑料回收面临着技术、社会和经济多方面的复杂挑战,这些挑战是未来塑料回收技术需重点突破的难点、焦点。首先,健全的物流体系与技术发展引导的缺位使得废塑料回收产业的发展未雨绸缪。欧盟实践经验表明,高效率、低成本的废塑料供应链体系对于废塑料回收的经济性至关重要,PSLoop、EPS-SURE和FARNET PS project的失败经验凸显了供应链的重要性^[38]。废塑料的供应链方案具备可复制性,将废塑料供应链前端进行去中心化的改造(例如欧盟的DRS系统)是PET瓶的回收带来的成功经验。将这一经验复制到更广泛的塑料收集和预处理中,从而将高成本的预处理与分离工作去中心化地分配到社会的每一个人,可以最大限度减少成本,为塑料回收产业的市场化运营提供条件。然而,供应链设计并不是所有塑料物流问题的良方,具体到泡沫塑料,由于其密度极低,使得供应链系统设计难以突破成本和能耗的局限。因此热压缩技术与供应链的结合方式,即泡沫塑料压缩

工艺在物流链中的部署问题是解决泡沫塑料回收物流问题的重点,而这方面依然鲜有研究^[38]。第二,废塑料的标准化问题需要一个答案。什么是废塑料,分为哪些等级是一个尚无定论的问题。这个问题之所以重要,原因就在于它是废塑料定向回收的基础:高品质的废塑料拿去机械回收,而生命周期末尾的废塑料则可以化学再生。这样的分配方式能够有效规避机械回收行业“一颗老鼠屎坏了一锅汤”的窘境,提升机械回收的品质,也降低化学升级回收的成本。我国在这方面已经开始了行动,中国国际经济合作促进会发布了关于征集《塑料包装废弃物化学回收再利用技术规范》团体标准起草单位的通知(国标委函(2024)997号),未来相关工作的展开将为废塑料回收产业的高值化发展和升级回收技术的研发落实基础。

最后也是最关键的,未来塑料回收技术需重点突破的最核心问题是发展(废)塑料回收技术本身。这个观点的关键意义在于明确塑料回收的核心应当聚焦于“废塑料”而非“塑料”。因为塑料在尚未使用或正在使用过程中,作为聚合物材料并不需要回收。只有当塑料产品达到其生命周期的终点,转化为废塑料时,回收才变得必要。因此,塑料回收的研究应当聚焦于现实中的废塑料,而非实验室或商品级的塑料。废塑料是一种组成极其复杂的混合物,且具有动态变化的特征,即其组成和性质无法通过单一部分来全面描述,并且可能存在

时空的不确定性。供应链中的废塑料纯度通常低,且混杂着生物质、无机物及其他不确定的成分。这些成分在机械回收过程中已经造成了巨大的麻烦。高杂质含量的废塑料难以再生为食品级塑料。化学回收的研究中,虽然大多数研究认为废塑料中的添加剂和其他物质不会对他们的技术或催化剂稳定性带来影响,但是这些物质具体在回收过程中参与了什么反应,存在怎样的机理却尚无答案。纯度较高的实验级塑料和用后废塑料(after-use plastic waste)与市售的废塑料差异很大,前者的组成更为均匀。因此一项技术在高纯度塑料的转化中取得了成功并不意味着对于解决未来塑料回收的关键问题有应用意义,新技术的意义仍然需要大量的基于真实废塑料的实验佐证。废塑料本身这一复杂系统的特征也需要系统和科学的方法进行揭示。

4.3 结语

塑料回收作为应对全球环境问题的重要手段,面临着技术、社会和经济多方面的挑战。通过推进更加科学的技术创新、完善的政策体系和社会协同机制,中国的塑料回收产业有望迎来新的突破。未来,只有在科研与实践紧密结合的基础上,才能真正实现从“塑料困境”到“绿色未来”的转变。这不仅需要政府、企业和科研机构的共同努力,更需要全社会的广泛参与,才能为子孙后代创造一个更加清洁、可持续的生存环境。

参考文献

- 1 Plastics Europe. Plastics—The Fast Facts 2023. 2023
- 2 United Nations Environment Programme. Turning off the Tap. How the World can End Plastic Pollution and Create a Circular Economy. 2023
- 3 Jaganmohan M. Statista Plastic & Rubber. Online Database, 2024
- 4 Plastics Europe. Plastics—The Fast Facts 2024. 2024
- 5 PW Consulting Agency. Statistical Analysis of China Polystyrene Resin Industry Market Status, Production and Sales Volume, Import and Export Trade. 2021
- 6 Richardson J. China PP demand could grow by 3% in 2023, down from the 2000–2020 average of 10%. ICIS, 2023
- 7 Richardson J. China's one-off PE demand boom and why consumption could now shrink. ICIS, 2023
- 8 Forward The Economist. Report of Market Prospect and Investment Strategy Planning Analysis on China Synthetic Resin Industry (2023–2028). 2023
- 9 Huaon. 2021–2026 China Waste Plastic Recycling Market Supply and Demand Status, and Investment Strategy Research Report. 2020
- 10 Ministry of Commerce of People's Republic of China. Report on the Development of China's Renewable Resources Recycling Industry. 2020
- 11 Plastics Europe. Plastics—The Facts 2022. 2023
- 12 EUNOMIA. PET Market in Europe, State of Play 2022. 2022
- 13 Plastic Recyclers Europe. Plastic Recycling Industry in Europe Mapping of Installed Plastics Recycling Capacities, 2021 Data. 2022
- 14 Environmental Protection Agency. Advancing Sustainable Materials Management: 2018 Tables and Figures. 2020
- 15 Environmental Protection Agency. Advancing Sustainable Materials Management: 2018 Fact Sheet. 2020
- 16 Rudolph N, Kiesel R, Aumtate C. Understanding Plastics Recycling. Cincinnati: Hanser Publishers, 2017

- 17 Olivier J G J, Peters J A H W. Trends in Global CO₂ and Total Greenhouse Gas Emissions: 2020 Report. The Hague, 2020
- 18 IDTechEx. Revenue of Polymer Recycling Worldwide in 2020 by Method. 2021
- 19 Vollmer I, Jenks M J F, Roelands M C P, et al. Beyond mechanical recycling: giving new life to plastic waste. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 15402–15423
- 20 Schyns Z O G, Shaver M P. Mechanical recycling of packaging plastics: a review. *Macromol Rapid Commun*, 2021, 42: e2000415
- 21 Larrain M, Van Passel S, Thomassen G, et al. Techno-economic assessment of mechanical recycling of challenging post-consumer plastic packaging waste. *Resour Conservation Recycling*, 2021, 170: 105607
- 22 Van Geem K M. Plastic waste recycling is gaining momentum. *Science*, 2023, 381: 607–608
- 23 Jehanno C, Alty J W, Roosen M, et al. Critical advances and future opportunities in upcycling commodity polymers. *Nature*, 2022, 603: 803–814
- 24 Cavinaw B, Lamaze S, Allen D, et al. Systems and methods for recycling waste plastics, including waste polystyrene. US Patent, 11466215, 2021-05-18
- 25 Cavinaw B, Crawford S, Lamaze S, et al. Systems and methods for recycling waste plastics, including waste polystyrene. US Patent, 010731080B1, 2020-06-26
- 26 Tullo A H. Should plastics be a source of energy. *Chem Eng News*, 2018, 96: 1–10
- 27 Conk R J, Stahler J F, Shi J X, et al. Polyolefin waste to light olefins with ethylene and base-metal heterogeneous catalysts. *Science*, 2024, 385: 1322–1327
- 28 Wang N M, Strong G, DaSilva V, et al. Chemical recycling of polyethylene by tandem catalytic conversion to propylene. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 18526–18531
- 29 Celik G, Kennedy R M, Hackler R A, et al. Upcycling single-use polyethylene into high-quality liquid products. *ACS Cent Sci*, 2019, 5: 1795–1803
- 30 Shang J, Li Y, Hu Y, et al. Engineering non-noble Ni/WO_x-ZrO₂ towards boosted fuels production by catalytic upcycling of polyethylene at mild conditions. *J Catal*, 2024, 430: 115302
- 31 Li N, Liu H, Cheng Z, et al. Conversion of plastic waste into fuels: a critical review. *J Hazard Mater*, 2022, 424: 127460
- 32 Liu S, Kots P A, Vance B C, et al. Plastic waste to fuels by hydrocracking at mild conditions. *Sci Adv*, 2021, 7: eabf8283
- 33 Xu G, Jiang H, Stapelberg M, et al. Self-perpetuating carbon foam microwave plasma conversion of hydrocarbon wastes into useful fuels and chemicals. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 6239–6247
- 34 Zhang F, Zeng M, Yappert R D, et al. Polyethylene upcycling to long-chain alkylaromatics by tandem hydrogenolysis/aromatization. *Science*, 2020, 370: 437–441
- 35 Ke L, Wu Q, Zhou N, et al. Polyethylene upcycling to aromatics by pulse pressurized catalytic pyrolysis. *J Hazard Mater*, 2024, 461: 132672
- 36 Xu Z, Munyaneza N E, Zhang Q, et al. Chemical upcycling of polyethylene, polypropylene, and mixtures to high-value surfactants. *Science*, 2023, 381: 666–671
- 37 Xu Z, Pan F, Sun M, et al. Cascade degradation and upcycling of polystyrene waste to high-value chemicals. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2022, 119: e2203346119
- 38 Xu Z, Sun D, Xu J, et al. Progress and challenges in polystyrene recycling and upcycling. *ChemSusChem*, 2024, 17: e202400474
- 39 Sung K. A Review on upcycling: current body of literature, knowledge gaps and a way forward. In: Proceedings of the International Conference on Environmental, Cultural, Economic and Social Sustainability, Venice 2015. 28–40
- 40 Nicholson S R, Rorrer J E, Singh A, et al. The critical role of process analysis in chemical recycling and upcycling of waste plastics. *Annu Rev Chem Biomol Eng*, 2022, 13: 301–324
- 41 Rorrer N A, Nicholson S, Carpenter A, et al. Combining reclaimed PET with bio-based monomers enables plastics upcycling. *Joule*, 2019, 3: 1006–1027
- 42 Ellis L D, Rorrer N A, Sullivan K P, et al. Chemical and biological catalysis for plastics recycling and upcycling. *Nat Catal*, 2021, 4: 539–556
- 43 Hassan M, Mohanty A K, Misra M. 3D printing in upcycling plastic and biomass waste to sustainable polymer blends and composites: a review. *Mater Des*, 2024, 237: 112558
- 44 Hernández B, Kots P, Selvam E, et al. Techno-economic and life cycle analyses of thermochemical upcycling technologies of low-density polyethylene waste. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 7170–7181
- 45 Ma J, Tominac P A, Aguirre-Villegas H A, et al. Economic evaluation of infrastructures for thermochemical upcycling of post-consumer plastic waste. *Green Chem*, 2023, 25: 1032–1044
- 46 Jung H, Shin G, Kwak H, et al. Review of polymer technologies for improving the recycling and upcycling efficiency of plastic waste. *Chemosphere*, 2023, 320: 138089
- 47 Zhang F, Wang F, Wei X, et al. From trash to treasure: chemical recycling and upcycling of commodity plastic waste to fuels, high-valued chemicals and advanced materials. *J Energy Chem*, 2022, 69: 369–388

- 48 Zhao X, Korey M, Li K, et al. Plastic waste upcycling toward a circular economy. *Chem Eng J*, 2022, 428: 131928
- 49 Dong Z, Chen W, Xu K, et al. Understanding the structure–activity relationships in catalytic conversion of polyolefin plastics by zeolite-based catalysts: a critical review. *ACS Catal*, 2022, 12: 14882–14901
- 50 Hernández-Giménez A M, Heracleous E, Pachatouridou E, et al. Effect of mesoporosity, acidity and crystal size of zeolite ZSM-5 on catalytic performance during the *ex-situ* catalytic fast pyrolysis of biomass. *ChemCatChem*, 2021, 13: 1207–1219
- 51 Song Y, Zhu X, Xie S, et al. The effect of acidity on olefin aromatization over potassium modified ZSM-5 catalysts. *Catal Lett*, 2004, 97: 31–36
- 52 Zhang W, Kim S, Wahl L, et al. Low-temperature upcycling of polyolefins into liquid alkanes via tandem cracking-alkylation. *Science*, 2023, 379: 807–811
- 53 Alvarez F, Ribeiro F R, Perot G, et al. Hydroisomerization and hydrocracking of alkanes. *J Catal*, 1996, 162: 179–189
- 54 Lim K R G, Kaiser S K, Wu H, et al. Nanoparticle proximity controls selectivity in benzaldehyde hydrogenation. *Nat Catal*, 2024, 7: 172–184
- 55 Ren X, Dai H, Liu X, et al. Development of efficient catalysts for selective hydrogenation through multi-site division. *Chin J Catal*, 2024, 62: 108–123
- 56 Xiong M, Gao Z, Qin Y. Spillover in heterogeneous catalysis: new insights and opportunities. *ACS Catal*, 2021, 11: 3159–3172
- 57 Zhang X, Cui G, Feng H, et al. Platinum–copper single atom alloy catalysts with high performance towards glycerol hydrogenolysis. *Nat Commun*, 2019, 10: 5812
- 58 Vance B C, Kots P A, Wang C, et al. Single pot catalyst strategy to branched products via adhesive isomerization and hydrocracking of polyethylene over platinum tungstated zirconia. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 299: 120483
- 59 Maesen T. Alkane hydrocracking: shape selectivity or kinetics? *J Catal*, 2004, 221: 241–251
- 60 Choi I H, Lee H J, Rhim G B, et al. Catalytic hydrocracking of heavy wax from pyrolysis of plastic wastes using Pd/H β for naphtha-ranged hydrocarbon production. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2022, 161: 105424
- 61 Batalha N, Pinard L, Bouchy C, et al. n-Hexadecane hydroisomerization over Pt-HBEA catalysts. Quantification and effect of the intimacy between metal and protonic sites. *J Catal*, 2013, 307: 122–131
- 62 Balzer A H, Hinton Z R, Vance B C, et al. Tracking chain populations and branching structure during polyethylene deconstruction processes. *ACS Cent Sci*, 2024, 10: 1755–1764
- 63 Chica A, Corma A. Hydroisomerization of pentane, hexane, and heptane for improving the octane number of gasoline. *J Catal*, 1999, 187: 167–176
- 64 Almith A S, Hibbitts D D. Impact of metal and heteroatom identities in the hydrogenolysis of C–X bonds (X = C, N, O, S, and Cl). *ACS Catal*, 2020, 10: 5086–5100
- 65 Skolia E, Mountanea O G, Kokotos C G. Photochemical upcycling of polystyrene plastics. *Trends Chem*, 2023, 5: 116–120
- 66 Nanbu H, Sakuma Y, Ishihara Y, et al. Catalytic degradation of polystyrene in the presence of aluminum chloride catalyst. *Polym Degradation Stability*, 1987, 19: 61–76
- 67 Scholz F, Himmel D, Eisele L, et al. The superacid HBr/AlBr₃: protonation of benzene and ordered crystal structure of [C₆H₇]⁺[Al₂Br₇][−]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 1689–1692
- 68 Huang Z, Shanmugam M, Liu Z, et al. Chemical recycling of polystyrene to valuable chemicals via selective acid-catalyzed aerobic oxidation under visible light. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 6532–6542
- 69 Oh S, Stache E E. Chemical upcycling of commercial polystyrene via catalyst-controlled photooxidation. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 5745–5749
- 70 Xu S, Liu S, Song W, et al. Metal-free upcycling of plastic waste: photo-induced oxidative degradation of polystyrene in air. *Green Chem*, 2024, 26: 1363–1369
- 71 Cao R, Zhang M Q, Hu C, et al. Catalytic oxidation of polystyrene to aromatic oxygenates over a graphitic carbon nitride catalyst. *Nat Commun*, 2022, 13: 4809
- 72 Li H, Wu J, Jiang Z, et al. Hydroformylation of pyrolysis oils to aldehydes and alcohols from polyolefin waste. *Science*, 2023, 381: 660–666
- 73 Munyaneza N E, Posada C, Xu Z, et al. A generic platform for upcycling polystyrene to aryl ketones and organosulfur compounds. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202307042
- 74 Ojha D K, Vinu R. Resource recovery via catalytic fast pyrolysis of polystyrene using zeolites. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2015, 113: 349–359
- 75 Bordwell F G, Peterson M L, Rondestvedt Jr C S. Sulfonation of olefins. III. Nature and reactions of the intermediate from styrene. *J Am Chem Soc*, 1954, 76: 3945–3950
- 76 Chen Y, Zhang J, Tang Z, et al. Visible light catalyzed anti-markovnikov hydration of styrene to 2-phenylethanol: from batch to continuous. *J PhotoChem PhotoBiol A-Chem*, 2020, 392: 112340
- 77 Schmid G H. Styrene bromination: evidence for a bridged rate-determining transition state. *J Org Chem*, 1978, 43: 777–778
- 78 O’Leary N D, O’Connor K E, Dobson A D W. Biochemistry, genetics and physiology of microbial styrene degradation. *FEMS Microbiol Rev*, 2002, 26: 403–417

- 79 Tremblay G C, Qureshi I A. The biochemistry and toxicology of benzoic acid metabolism and its relationship to the elimination of waste nitrogen. *Pharmacol Ther*, 1993, 60: 63–90
- 80 Sullivan K P, Werner A Z, Ramirez K J, et al. Mixed plastics waste valorization through tandem chemical oxidation and biological funneling. *Science*, 2022, 378: 207–211
- 81 Rabot C, Chen Y, Lin S Y, et al. Polystyrene upcycling into fungal natural products and a biocontrol agent. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 5222–5230
- 82 Gan L, Dong Z, Xu H, et al. Beyond conventional degradation: catalytic solutions for polyolefin upcycling. *CCS Chem*, 2024, 6: 313–333
- 83 Selvam E, Kots P A, Hernandez B, et al. Plastic waste upgrade to olefins via mild slurry microwave pyrolysis over solid acids. *Chem Eng J*, 2023, 454: 140332
- 84 Jie X, Li W, Slocombe D, et al. Microwave-initiated catalytic deconstruction of plastic waste into hydrogen and high-value carbons. *Nat Catal*, 2020, 3: 902–912
- 85 Chen Z, Monzavi M, Latifi M, et al. Microwave-responsive SiC foam@zeolite core-shell structured catalyst for catalytic pyrolysis of plastics. *Environ Pollution*, 2022, 307: 119573
- 86 Azeem M, Attallah O A, Tas C E, et al. All green microwave assisted 99% depolymerisation of polyethylene terephthalate into value added products via glycerol pre-treatment and hydrolysis reaction. *J Polym Environ*, 2023, 32: 303–315
- 87 Luo Y, Selvam E, Vlachos D G, et al. Economic and environmental benefits of modular microwave-assisted polyethylene terephthalate depolymerization. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 4209–4218
- 88 Li J, Chen J, Zhang L, et al. Electrocatalytic upcycling of plastic waste: progress, challenges, and future. *Electron*, 2024, 2: e63
- 89 Zhou H, Ren Y, Li Z, et al. Electrocatalytic upcycling of polyethylene terephthalate to commodity chemicals and H₂ fuel. *Nat Commun*, 2021, 12: 4679
- 90 Wang J, Li X, Zhang T, et al. Electro-reforming polyethylene terephthalate plastic to co-produce valued chemicals and green hydrogen. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 622–627
- 91 Shi R, Liu K S, Liu F, et al. Electrocatalytic reforming of waste plastics into high value-added chemicals and hydrogen fuel. *Chem Commun*, 2021, 57: 12595–12598
- 92 Liu X, Wang J, Fang Z, et al. Ultrafast activation of Ni foam by electro-corrosion and its use for upcycling PBT plastic waste. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 334: 122870
- 93 Fagnani D E, Kim D, Camarero S I, et al. Using waste poly(vinyl chloride) to synthesize chloroarenes by plasticizer-mediated electro(de)chlorination. *Nat Chem*, 2022, 15: 222–229
- 94 Chamas A, Moon H, Zheng J, et al. Degradation rates of plastics in the environment. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 3494–3511
- 95 Kari J, Olsen J P, Jensen K, et al. Sabatier principle for interfacial (heterogeneous) enzyme catalysis. *ACS Catal*, 2018, 8: 11966–11972
- 96 Bååth J A, Borch K, Jensen K, et al. Comparative biochemistry of four polyester (PET) hydrolases. *ChemBioChem*, 2021, 22: 1627–1637
- 97 Knott B C, Erickson E, Allen M D, et al. Characterization and engineering of a two-enzyme system for plastics depolymerization. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117: 25476–25485
- 98 Tournier V, Topham C M, Gilles A, et al. An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles. *Nature*, 2020, 580: 216–219
- 99 Kumar Sen S, Raut S. Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): a review. *J Environ Chem Eng*, 2015, 3: 462–473
- 100 Sun J, Dong J, Gao L, et al. Catalytic upcycling of polyolefins. *Chem Rev*, 2024, 124: 9457–9579
- 101 Wang Y Y, Tennakoon A, Wu X, et al. Catalytic hydrogenolysis of polyethylene under reactive separation. *ACS Catal*, 2024, 14: 2084–2094
- 102 Mountanea O G, Skolia E, Kokotos C G. Photochemical upcycling and recycling of plastics: achievements and future opportunities. *Green Chem*, 2024, 26: 8528–8549
- 103 Ottman J A, Stafford E R, Hartman C L. Avoiding green marketing myopia: ways to improve consumer appeal for environmentally preferable products. *Environ-Sci Policy Sustain Dev*, 2006, 48: 22–36
- 104 Peattie K. Green consumption: behavior and norms. *Annu Rev Environ Resour*, 2010, 35: 195–228
- 105 Mordor Intelligence. Natural Fatty Acids Market Size & Share Analysis—Growth Trends & Forecasts (2024–2029) Report. 2023
- 106 Sittig M. Detergent manufacture, including zeolite builders and other new materials. Noyes Data Corp, 1979
- 107 Rosen M J, Kunjappu J T. Surfactants and Interfacial Phenomena. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2012
- 108 Priece P, Lopez-Sanchez J A. Advantages and limitations of microwave reactors: from chemical synthesis to the catalytic valorization of biobased chemicals. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 7: 3–21
- 109 Huang Q S, Yan Z F, Chen X Q, et al. Accelerated biodegradation of polyethylene terephthalate by *Thermobifida fusca* cutinase mediated by *Stenotrophomonas pavanii*. *Sci Total Environ*, 2022, 808: 152107
- 110 Zhang N, Ding M, Yuan Y. Current advances in biodegradation of polyolefins. *Microorganisms*, 2022, 10: 1537

Summary for “废弃塑料的升级回收利用: 策略、现状与前景”

Upcycling of waste plastics: strategies, status-quo, and prospects

Zhen Xu^{1*}, Tong Gao¹, Xueqi Liu¹ & Jianjun Xu^{2*}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Polytechnic University, Xi'an 710000, China

² Institute of Supply Chain Analytics, Dongbei University of Finance and Economics, Dalian 116025, China

* Corresponding authors, E-mail: zhen1@nwpu.edu.cn; xujianjun@dufe.edu.cn

The exponential growth in plastic production over the last fifty years has not only propelled global economic growth but also led to an alarming environmental dilemma: plastic pollution. As reliance on plastics, particularly single-use packaging, intensifies worldwide, the imperative to enhance waste plastic recycling emerges as a critical global issue for sustainable resource utilization and ecological conservation. In 2019, the production of plastics worldwide reached 353 million tons, with 67% (238 million tons) allocated to single-use applications, predominantly in packaging and consumer products. Prominent single-use plastics, such as polyethylene terephthalate (PET), polyethylene (PE), polypropylene (PP), and polystyrene (PS), constitute over 70% of the global plastic market. Despite their ubiquitous presence, a significant majority of these plastics remain unrecycled, leading to severe environmental impacts. A substantial portion is burned to recover energy, generating 37.5 gigatons of CO₂ in 2018—equivalent to 2% of global CO₂ emissions. Moreover, over half of plastic waste ends up in landfills, where it breaks down into microplastics, introducing persistent risks to ecosystems and human health. The existing recycling techniques are frequently inefficient, costly, and environmentally damaging, thus aggravating economic challenges and ongoing pollution issues. This necessitates the development of more effective technologies, strengthened legislation, and enhanced waste management systems. This review examines the significant policy initiatives and technological progress in China's fight against plastic pollution, within the context of its circular economy. Over the past 30 years, the Chinese government has enacted robust policies targeting plastic waste, including comprehensive legal frameworks for solid waste management. These measures have contributed to notable advances in the recycling sector, ecological safeguards, and waste recovery.

Today, China is recognized as having the largest recycling capacity in the world, supported by a robust waste plastic transportation infrastructure and a strong technological foundation for industrial upgrades. The implementation of the 14th Five-Year Plan, featuring initiatives such as the Circular Economy Development Action Plan and the Plastic Pollution Control Action Plan, has reinforced the objective of refining plastic management. This includes shifting away from inefficient landfilling, enhancing the sustainability of plastic incineration, and advocating high-value utilization (upcycling) of plastic waste. Upcycling/recycling, an increasingly prominent interdisciplinary field, bridges chemistry, economics, engineering, and policy. The development of sustainable chemical techniques is central to these efforts, and recent years have seen a variety of innovative recycling methods. This review examines several advanced upcycling and recycling approaches, including thermal, electrical, photochemical, and biological methods, which facilitate the effective conversion of plastics into valuable chemicals. For instance, the use of tandem catalytic strategies has facilitated the transformation of plastic waste into fine chemicals and pharmaceutical precursors, greatly enhancing their economic value. Despite these advances, challenges persist in achieving a balance between conversion efficiency, effectiveness, economic feasibility, and environmental impact. Notably, much of the research has concentrated on laboratory-grade plastics and after-use plastics, while the upcycling of real-life plastic wastes is still largely unexplored. The presence of impurities in everyday plastic waste presents a distinct challenge for upcycling processes, necessitating further research to comprehensively understand how these impurities influence conversion and to refine processing conditions to reduce their impact on the effectiveness and efficiency of upcycling processes. Addressing these challenges is essential for harnessing the full potential of waste plastic upcycling technologies. Enhancements in legislation, logistics, and process optimization will be critical for promoting a more sustainable and circular plastic economy. Ultimately, the success of these efforts will hinge on the ability to balance economic, ecological, and technological considerations in the transition towards a more sustainable future.

waste plastics, policy, upcycling, catalysis, cascade strategy

doi: [10.1360/TB-2024-1012](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1012)