

# 聚酯催化氢解研究进展

边文格<sup>1,2</sup>, 徐向超<sup>2</sup>, 白培志<sup>2</sup>, 谢银君<sup>2\*</sup>

1. 浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310014

2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 全省先进燃料电池与电解池技术重点实验室, 宁波 315201

\*联系人, E-mail: [xieyinjun@nimte.ac.cn](mailto:xieyinjun@nimte.ac.cn)

2024-09-23 收稿, 2024-11-19 修回, 2025-01-08 接受, 2025-01-16 网络版发表

宁波市“3315计划”C类创新团队(2020A-32-C)和宁波市自然科学基金(2022J287)资助

**摘要** 废弃塑料的不当处理会造成严重的土壤、大气和水体污染, 也是石化资源的显著浪费。将塑料废弃物视为一种碳资源, 发展从废弃聚酯制备高价值化学品的高效策略, 是实现可持续发展的重要手段。近年来, 通过催化氢解法将聚酯转化为高价值化学品, 因原子经济性高, 产物种类丰富成为了新的发展方向。本文以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为主要对象, 综述了近十年来催化氢解聚酯直接制备高价值化学品的研究进展。文章围绕催化氢解过程中聚酯碳—氧(C—O)键(包括酰—氧(C<sub>acyl</sub>—O)和烷—氧(C<sub>alkoxy</sub>—O)键)的活化方式, 阐明了催化剂、反应条件、反应产物及选择性之间的相互关系, 同时概括了当前废弃聚酯催化氢解回收的局限, 关键难点和未来发展趋势, 助力解决白色污染问题和发展循环经济。

**关键词** 聚酯, 氢解, 碳—氧(C—O)键活化, 高值化学品

聚酯是一类由酯基连接而成的高分子, 由于其优异的性能, 已成为人们日常生活中应用最为广泛的材料之一, 其主要应用领域包括纺织、包装、汽车、玩具、家用电器、电子产品、农业和医药等<sup>[1~3]</sup>。根据不同的化学结构聚酯可以分为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)(图1(a))等。其中, PET是产量最大的聚酯, 仅2023年就生产了约8000万吨, 约占塑料总产量的20%, 然而只有不到10%的废弃PET被回收使用。由于废弃PET稳定性高、不易降解<sup>[4~6]</sup>, 渗透到自然环境中后<sup>[7~9]</sup>, 不仅会破坏土壤、污染水体和大气, 甚至有可能会进入人类的食物链, 对生态系统和人类健康构成了极大威胁<sup>[10~12]</sup>。因此, 迫切需要发展有效处理和回收废弃塑料的新策略, 以解决这一全球环境问题。

目前, 废弃聚酯的回收方法主要包括物理法和化学法。物理回收是指在不破坏塑料分子结构的前提下,

对废旧塑料进行清洗和破碎处理, 然后直接进行再加工<sup>[13~16]</sup>。这种方法对回收聚酯的品质要求较高, 并且随着多次物理回收, 其性能会显著下降。因此, 大量杂质含量高、老化和二次加工淘汰后的废弃聚酯则只能通过化学法回收<sup>[17,18]</sup>。化学降解法(图1(a))在早期主要通过水解<sup>[19~27]</sup>、醇解<sup>[28~35]</sup>、氨解<sup>[36~38]</sup>等方法将PET降解为单体, 然后再进行循环利用。其中水解法和醇解法工艺路线已发展成熟, 但成本高且降解过程中可能产生大量的废弃物, 对环境不友好。因此, 近年来发展了反应条件更加温和的酶解法<sup>[39~41]</sup>, 以及更加绿色的氢解法<sup>[42~60]</sup>等。其中, 水解法和酶解法主要得到单体产物对苯二甲酸, 产物种类比较单一。而氢解法可以通过不同的活化方式得到对二甲苯、对苯二甲醇、对苯二甲酸等多种芳族产物以及环己烷、乙烷等烷烃产物, 这些产物可以转化成其他高值化学品, 用途更加广泛。由于氢解法产物种类更加丰富、产物附加值高, 以及

引用格式: 边文格, 徐向超, 白培志, 等. 聚酯催化氢解研究进展. 科学通报, 2025, 70: 2838–2848

Bian W, Xu X, Bai P, et al. Recent advances in catalytic hydrogenolysis of polyester (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 2838–2848, doi: 10.1360/TB-2024-0996

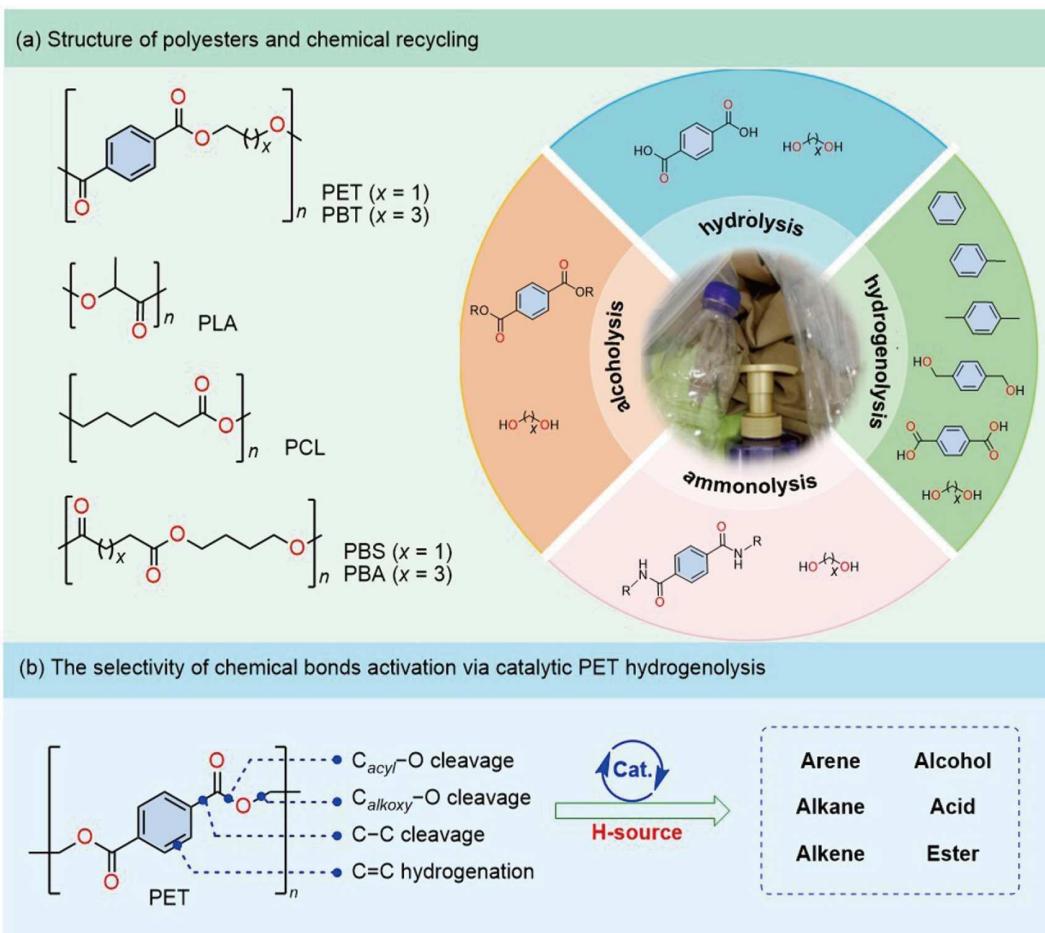


图 1 (网络版彩色)化学法回收聚酯。(a) 常见聚酯结构及其化学降解法。(b) PET催化氢解化学键的选择性

**Figure 1** (Color online) Chemical recycling of polyester. (a) Structure of polyesters and chemical recycling. (b) The selectivity of chemical bonds activation via catalytic PET hydrogenolysis

具有绿色温和、原子经济性高和副产物少等优点，近年来受到越来越多的关注，被认为是塑料升级循环的绿色新途径。

聚酯氢解法是通过催化加氢作用切断聚酯的碳—氧(C—O)键和碳—碳(C—C)键从而得到小分子，以此实现聚酯的资源化转化。其中，如何实现化学键的选择性切断是实现资源化利用的关键。本论文将围绕废弃聚酯的资源化转化，综述近年来废弃聚酯催化氢解的策略和研究进展。以PET为主要论述对象，以催化氢解过程中化学键的转化方式作为根据进行分类，包括碳—氧(C—O)键完全氢解、酰—氧(C<sub>acyl</sub>—O)键氢解和烷—氧(C<sub>alkoxy</sub>—O)键氢解(图1(b))，详细介绍催化剂、反应条件、反应产物及选择性的内在联系。总结当前废弃聚酯转化为高值化学品的进展和局限，未来的发展趋势和关键难点，为塑料循环经济的发展探索新的方案。

## 1 聚酯酰氧(C<sub>acyl</sub>—O)键和烷氧(C<sub>alkoxy</sub>—O)键的催化裂解

近年来发展了许多通过聚酯C—O键完全氢解制备芳烃单体的方法。通过使用不同的金属催化体系，聚酯的C<sub>acyl</sub>—O键和C<sub>alkoxy</sub>—O键发生氢解，有时还伴随着C—C键的断裂，最终可以转化为苯(benzene)、甲苯(toluene)和对二甲苯(*p*-xylene)(BTX)以及环烷烃等化学品。BTX是一类重要的化工原料，它们通过催化重整从石油中提取，然而作为原材料的石油资源并不是无限的，将废弃聚酯通过氢解C<sub>acyl</sub>—O键和C<sub>alkoxy</sub>—O键得到BTX，不但解决了废弃聚酯的降解问题，而且提供了一条生产BTX的绿色高效新途径。

在催化氢解聚酯C<sub>acyl</sub>—O键和C<sub>alkoxy</sub>—O键的研究中，Yan和Wang等人<sup>[42]</sup>在2021年作出了突破性的贡献：

他们使用多功能Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>催化剂，在氢气的作用下首次实现了聚酯废弃物C—O、C—C键的催化氢解，得到了苯、甲苯、对二甲苯、二甲基环己烷、环己基甲酸和苯甲酸等的混合产物(图2(a))。在研究了不同贵金属(Ru、Pd、Pt)以及不同载体(TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、HZSM-5和Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)后，发现使用Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>负载的Ru多相催化剂(Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)表现出最佳的催化活性，在200℃、3 bar(1 bar = 100 kPa)H<sub>2</sub>下可将PET的酰氧C<sub>acyl</sub>—O键和烷氧C<sub>alkoxy</sub>—O键全部切断，得到以对二甲苯和甲苯(收率为87%)为主的混合产物，同时催化氢解过程中也伴随有部分C=C键氢化产物的生成。当以饮料瓶为原料时，该体系以90.9%的收率得到芳烃和烷烃的混合产物。催化剂Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>在解聚含有PET、聚苯乙烯(PS)、聚碳酸酯(PC)和聚苯醚(PPO)的混合塑料废弃物中也是有效的，以79%的收率得到氢解的芳烃产物。

2021年，Wang等人<sup>[43]</sup>以Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>为催化剂，首次实现了在无外加氢源的条件下，利用原位重整制氢实现了从PET到BTX的转化，产率高达91%，其中甲苯和对二甲苯的产率为67%(图2(a))。此外，该Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>催化体系还可用于饮料瓶、聚酯薄膜和聚酯衣服的氢解回

收，以82%~93%的收率获得BTX。Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>催化的PET的回收过程历经三个串联步骤，即PET首先水解生成对苯二甲酸(PTA)和乙二醇(EG)，接着乙二醇发生水相重整得到氢气，最后氢气参与对苯二甲酸的C—O键裂解。研究发现，在对苯二甲酸氢解的过程中，还伴随着对苯二甲酸C—C键断裂脱羧这一平行竞争反应，导致产物苯的生成。作者利用Ru/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>作为参比催化剂，研究了催化剂对C—O和C—C键断裂选择性的影响。在Ru/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>催化下，PET在220℃下反应12 h产生91%的BTX选择性，但是产物以苯为主，甲苯和对二甲苯的选择性只有28%，这表明对苯二甲酸发生了严重的脱羧反应。使用Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>作为催化剂时，烷基芳烃的选择性高达73%，明显高于Ru/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>催化剂的28%。这是由于载体Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>上的亲氧位点NbO<sub>x</sub>物种对C—O键具有很好的活化能力，有利于氢解反应的发生，使得Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>与Ru/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>催化剂相比，对烷基芳烃的生成具有更好的选择性。此外，金属Ru是脱羧活性位，与Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>相比，Ru/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的Ru<sup>0</sup>物种较多，更容易发生脱羧副反应。这两方面的原因使Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>具有良好的催化PET氢解生成烷基芳烃的选择性，而Ru/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>则有利于

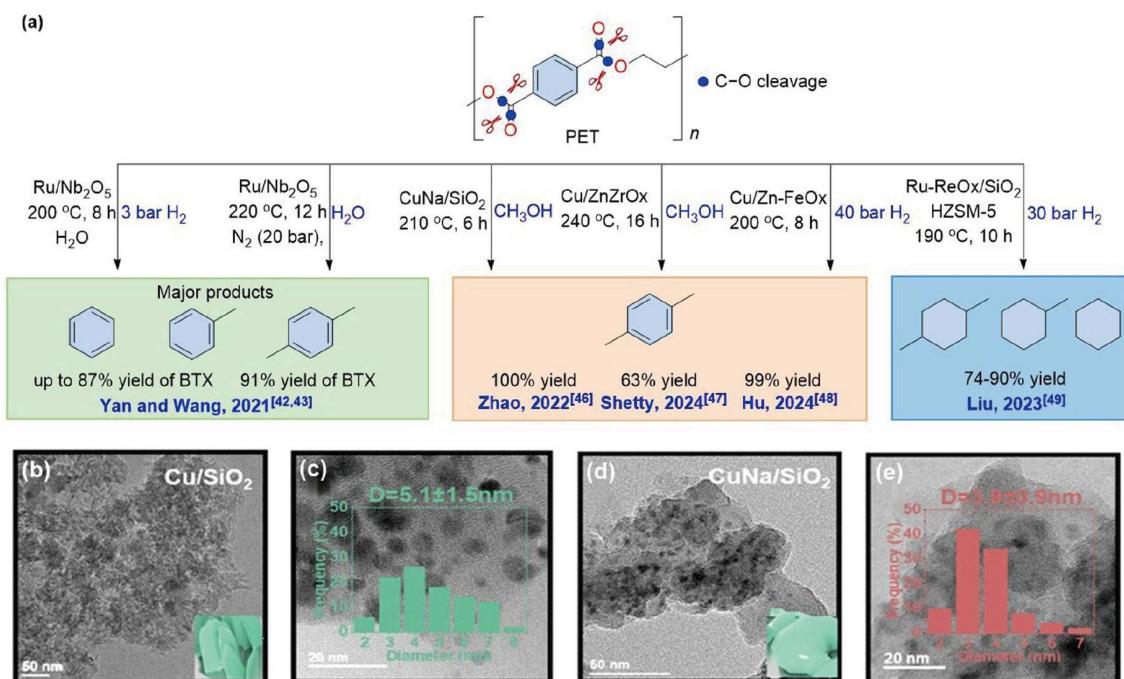


图2 (网络版彩色)催化氢解PET碳氧(C—O)键生成芳(烷)烃及相关催化剂。(a) 反应条件与PET氢解选择性<sup>[42,43,46~49]</sup>。Cu/SiO<sub>2</sub>(干燥)(b)、Cu/SiO<sub>2</sub>(还原)(c)、CuNa/SiO<sub>2</sub>(干燥)(d)和CuNa/SiO<sub>2</sub>(还原)(e)的透射电子显微镜(TEM)图像<sup>[46]</sup>。Copyright © 2022 Springer Nature

**Figure 2** (Color online)Catalytic hydrolysis of PET carbon and oxygen (C—O) bonds to generate aromatic (alkane) hydrocarbons and related catalysts. (a) Reaction conditions and PET hydrogenolysis selectivity<sup>[42,43,46~49]</sup>. TEM images of Cu/SiO<sub>2</sub> (dried) (b), Cu/SiO<sub>2</sub> (reduced) (c), CuNa/SiO<sub>2</sub> (dried) (d), and of CuNa/SiO<sub>2</sub> (reduced) (e)<sup>[46]</sup>. Copyright © 2022 Springer Nature

生成C–C键断裂的产物.

上述方案均利用贵金属作为催化剂, 能将PET高效地氢解为芳烃, 但是, 在催化剂成本优化和反应选择性上依旧需要提升. 2021年, Yan和Hinchiran等<sup>[44]</sup>人又报道了以Co/TiO<sub>2</sub>为催化剂, 将PET氢解为对二甲苯和甲苯(收率为78.9%)的方案. 2022年, Ma、Xiao和Wang等人<sup>[45]</sup>在非贵金属CuFeCr的催化下, 利用二氧化碳和氢气将PET进行氢解. 该工作的反应途径为: 先通过二氧化碳(CO<sub>2</sub>)加氢制甲醇, 再使PET醇解生成对苯二甲酸二甲酯(DMT), 最后再氢解DMT得到对二甲苯、对苯二甲酸二甲酯、1,4-环己烷二甲酯的混合产物. 这种串联过程不仅将PET回收为芳烃, 同时还实现了CO<sub>2</sub>的利用. 这两项工作使用非贵金属催化体系, 避免了使用稀有的贵金属, 但是仍然存在选择性的问题.

2022年, Zhao等人<sup>[46]</sup>报道了一种基于Cu的多相催化剂(CuNa/SiO<sub>2</sub>), 实现了PET中酯基酰氧C<sub>acyl</sub>–O键和烷氧C<sub>alkoxy</sub>–O键的完全催化氢解, 通过一锅两步法将PET高选择性转化对二甲苯(图2(a)). 在该反应体系中, PET首先与甲醇发生醇解生成对苯二甲酸二甲酯(DMT), 在210℃下的30 min内便以100%产率获得DMT单体. 然后, 在CuNa/SiO<sub>2</sub>催化下甲醇脱氢产生的H<sub>2</sub>, 使DMT发生C–O键断裂, 以100%的收率得到对二甲苯. 机理研究表明在水热合成Cu/SiO<sub>2</sub>的过程中添加适量的NaCl, 使Na<sup>+</sup>占据SiO<sub>2</sub>表面的部分硅羟基, 从而抑制了层状硅酸铜Cu/SiO<sub>2</sub>的成核和生长(图2(b)), 得到生成颗粒堆积的CuNa/SiO<sub>2</sub>(图2(d)). 在空气煅烧和氢气还原之后, CuNa/SiO<sub>2</sub>与Cu/SiO<sub>2</sub>相比具有更多的催化剂颗粒(图2(c), (e)), 提高了催化剂的分散和比表面积, 且CuNa/SiO<sub>2</sub>具有高Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup>比, 为甲醇脱氢以及DMT选择性加氢提供了丰富的活性位点. 该催化体系成功实现了使用廉价金属作为催化剂高选择性地制备对二甲苯, 且对于饮料瓶盖、一次性午餐盒、包装袋、衣服等常见PET塑料也有很好的转化率和适用性, 但是甲醇脱氢过程中会产生一氧化碳等有害气体.

2024年, Shetty等人<sup>[47]</sup>使用Cu/ZnZrO<sub>x</sub>作为催化剂, 同样利用甲醇作为氢源和溶剂, 通过一锅法使PET于240℃下反应16 h, 以63%的收率得到对二甲苯. 此外, Cu/ZnZrO<sub>x</sub>催化剂还能够氢解废弃的聚碳酸酯, 生成二甲酚(产率为38%)和甲基异丙基苯甲醚(产率为42%). 但是使用Cu/ZnZrO<sub>x</sub>氢解的产率较低, 催化剂的活性有待进一步提高. 此外, Hu等人<sup>[48]</sup>开发了FeO基Zn、Cu双金属负载催化剂Cu/Zn-FeO<sub>x</sub>, 在200℃、40 bar H<sub>2</sub>下也

可将PET的C–O键氢解, 以98.6%的产率得到对二甲苯. 以上方案进一步拓展了非贵金属催化的PET酰氧C<sub>acyl</sub>–O键和烷氧C<sub>alkoxy</sub>–O键的氢解.

在催化氢解聚酯C–O键的同时, 将苯环的C=C键也进行氢解, 可以得到另一类高价值产物环烷烃. 2023年, Liu课题组<sup>[49]</sup>便报道了在多相催化剂(Ru-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>)催化下, 废弃聚酯氢解制备环烷烃的方法(图2(a)). 该催化剂中的金属Ru物种可以活化氢气并实现苯环的加氢, ReO<sub>x</sub>具有亲氧性, 可以促进C–O键断裂, 两者协同催化实现了聚酯C<sub>acyl</sub>–O键、C<sub>alkoxy</sub>–O键以及C–C键的氢解. 此外, 额外添加的HZSM-5可以通过促进环醇脱水增强反应活性. 在该催化体系中, 一些芳香族含氧塑料颗粒(PET、PBT、PC、PPO)以及塑料废弃物(饮料瓶、废弃服装、光盘)等可以顺利转化为环己烷、甲基环己烷、二甲基环己烷等混合烷烃, 而回收得到的环烷烃混合产物可作为液态有机氢载体(LOHC), 为废塑料的高值利用提供了新思路.

## 2 聚酯酰氧(C<sub>acyl</sub>–O)氢解断裂制备二醇

聚酯的氢解通过C<sub>acyl</sub>–O键断裂, 可以得到二醇产物. 二元醇作为一种重要的化工原料, 在生活和工业中具有广泛的用途. 在目前的研究中, 这种氢解方式主要集中在使用均相金属催化剂上.

2014年, Robertson等人<sup>[50]</sup>报道了使用Milstein催化剂络合物catalyst 1首次通过催化聚酯酰氧C<sub>acyl</sub>–O键氢解断裂的方式生成二醇的降解新方法(图3(a)). 该方法使用2 mol%的catalyst 1作为催化剂, 使用苯甲醚和四氢呋喃混合溶剂, 在55 bar H<sub>2</sub>, 160℃下, 可以将PET颗粒选择性氢解为对苯二甲醇和乙二醇, TON可达100(根据被氢化的酯基个数计算). 此外, 聚己内酯(PCL)、聚碳酸亚乙酯(PEC)、PLA等脂肪族聚酯在该催化体系下也可顺利发生C<sub>acyl</sub>–O键的氢解, 转化为相应的二醇产物, 转化率大于80%. 随后Clarke等人<sup>[51]</sup>在2015年成功开发了一种新的络合物catalyst 2(图3(a)), 也实现了PET酰氧C<sub>acyl</sub>–O键的催化氢解生成二醇. 该方法使用catalyst 2(2 mol%)和<sup>t</sup>BuOK(20 mol%)作为催化剂, 苯甲醚和四氢呋喃作为溶剂, 在50 bar H<sub>2</sub>, 110℃下反应, 以73%的收率制备对苯二甲醇. 虽然该方法反应温度有所降低, 但是收率不够理想. 此外, 上述两种方案并未对废弃聚酯进行考察.

2018年, Klankermaver等人<sup>[52]</sup>使用络合物catalyst 3(Ar=Xyl)作为催化剂, 通过添加双三氟甲烷磺酰亚胺

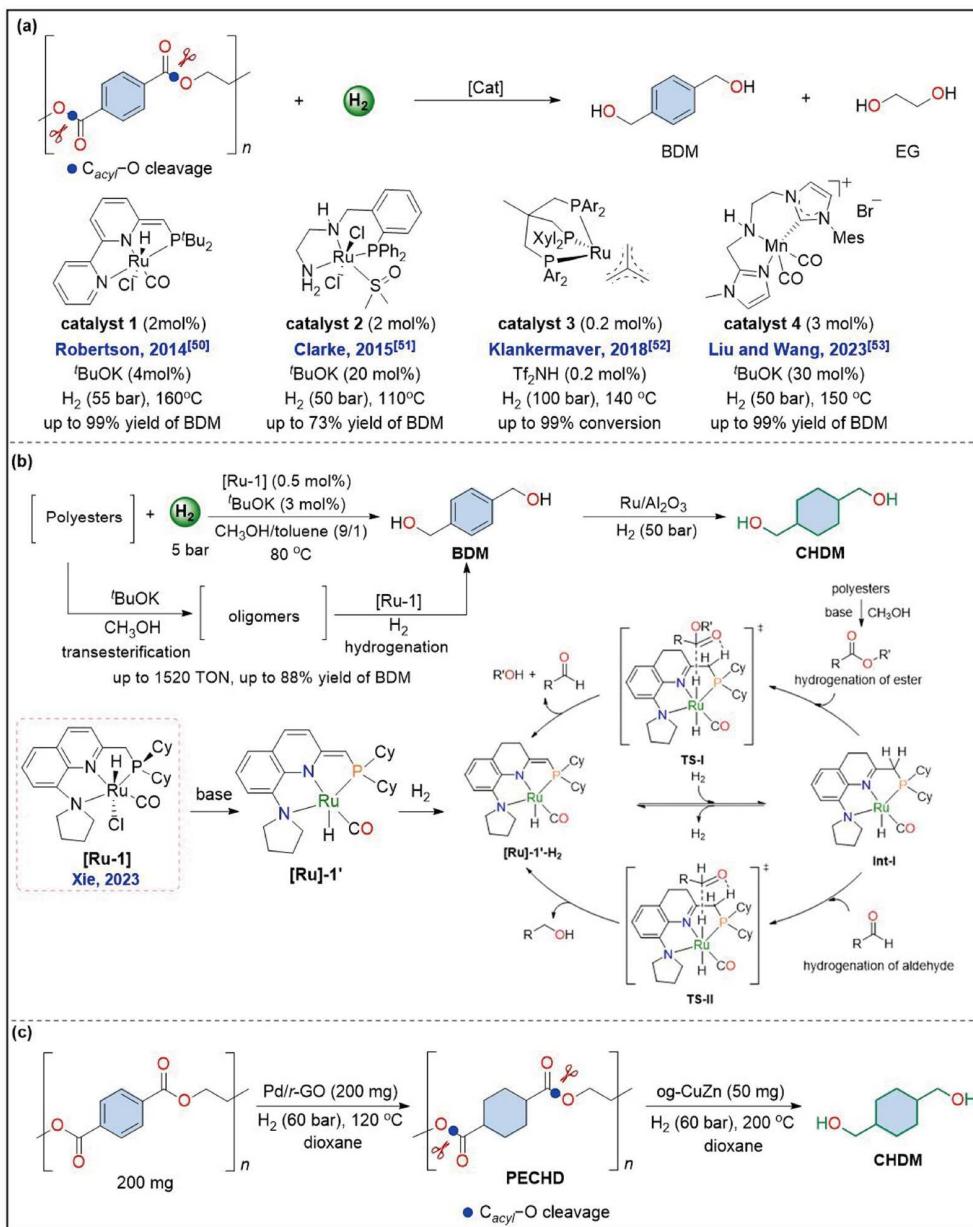


图3 (网络版彩色)催化氢解PET酰氧(C<sub>acyl</sub>-O)键生成二醇。(a) PET直接氢解<sup>[50-53]</sup>。(b) PET的醇解-氢解接力<sup>[54]</sup>。Copyright © 2023 Wiley-VCH。(c) PET的连续加氢氢解<sup>[55]</sup>。Copyright © 2024 Wiley-VCH

**Figure 3** (Color online) Catalytic C<sub>acyl</sub>-O bonds cleavage of PET to produce diols. (a) Direct catalytic hydrogenolysis PET<sup>[50-53]</sup> (b) Catalytic alcoholysis-hydrogenolysis relay PET recycling<sup>[54]</sup>. Copyright © 2023 Wiley-VCH. (c) Continuous hydrogenation of PET<sup>[55]</sup>. Copyright © 2024 Wiley-VCH

(HNTf<sub>2</sub>)，可以在140 °C、100 bar H<sub>2</sub>条件下将PET以99%的转化率氢解为对苯二甲醇和乙二醇(图3(a))。值得注意的是，该反应体系对回收PET制品如饮料瓶、废弃布料等的氢解也能以99%的转化率得到对苯二甲醇，TON最高可达500。此外，该体系使用catalyst 3(Ar=Ph)催化剂也可以实现其他聚酯如PLA、PCL的氢解回收，

在催化剂负载量低至0.01 mol%时，可以将PLA完全氢解为二醇，TON高达10000。

2023年，Liu和Wang等人<sup>[53]</sup>通过使用含有小位阻平面氮杂环和具有强给电子能力的氮杂卡宾配体，增强了钳形锰催化剂催化氢化反应的活性，实现了多种不饱和化合物的氢化反应，并将其应用于PET的加氢降

解中, 在50 bar H<sub>2</sub>, 150℃条件下首次实现了廉价金属催化PET颗粒的C<sub>acyl</sub>—O键的氢解(图3(a)), 对苯二甲醇的收率可达89%。但较高的催化剂负载、温度和压力仍具有较大的可优化空间。

2023年, Xie课题组<sup>[54]</sup>设计了一类基于喹啉骨架的钌络合物Ru-1(图3(b)), 并提出了通过醇解与氢解接力的策略, 实现了温和条件下聚酯废弃物的C<sub>acyl</sub>—O键氢解(80℃, 5 bar H<sub>2</sub>, TON最高可达1520)生成二醇。该工作通过在反应体系中加入甲醇, 使之在碱的作用下将大分子聚酯局部醇解成寡聚物提升溶解度。喹啉骨架的钌络合物与传统钳形络合物相比在质子性溶剂中更加稳定, 能有效抵御溶剂、产物和杂质的毒化作用, 因此对废塑料瓶、废布料等同样具有优异的降解活性。作者对聚酯降解的机理进行了研究, 并提出了聚酯氢解反应的机理, 如(图3(b)): 首先, 在醇与碱存在下通过醇解将聚酯解聚为寡聚物; 另一方面, [Ru]-1在碱的作用下去芳构化生成[Ru]-1', 再氢化[Ru]-1'-H<sub>2</sub>, 随后进一步裂解H<sub>2</sub>得到中间体Int-I。通过外球机理, 氢原子从Int-I转移到酯基, 生成醛、醇和再生[Ru]-1'-H<sub>2</sub>。最后醛被氢化后得到醇。此外, 原位生成的对苯二甲醇通过进一步催化加氢得到了特种聚酯原料: 1,4-环己烷二甲醇(CHDM), 为从废弃聚酯制备高值化学品提供了一条新的途径。

除了均相催化体系外, 多相催化剂也被成功应用于聚酯C<sub>acyl</sub>—O键氢解断裂的回收中, 例如2024年, Cao课题组<sup>[55]</sup>开发了一种双催化剂体系: 分别以Pd/r-GO和og-CuZn提出了以聚1,4-环己烷二甲酸乙二醇酯(PECHD)为中间体的接力催化PET转化为CHDM的方法(图3(c))。即首先使用还原氧化石墨(r-GO)上的钯纳米颗粒(NPs)催化剂(Pd/r-GO)将PET的芳族单元氢化为PECHD, 接着利用草酸盐凝胶共沉淀法合成的CuZnO纳米复合材料(og-CuZn)催化PECHD的酰氧C<sub>acyl</sub>—O键断裂得到CHDM, 总收率达到95%。该催化体系可以有效地将各种PET制品(饮料瓶、包装袋、布料)转化为CHDM, 收率在78%~89%之间。此方案还可以推广到其他含对苯二甲酸的聚酯颗粒的解聚, 例如, 聚(己二酸丁二醇酯-对苯二甲酸丁二醇酯)(PBAT)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)以及PBT。此外, 在PET塑料瓶上实现了3 g规模的放大实验, 并且在此规模下重复使用四次后, 双功能复合材料保持了其初始的催化活性, 表明催化剂Pd/r-GO和og-CuZn稳定性高, 但是此方法仍然无法避免使用高压H<sub>2</sub>。

2024年, Liu和Han等人<sup>[56]</sup>设计合成了RuMo/TiO<sub>2</sub>双原子催化剂, 在160℃、40 bar H<sub>2</sub>条件下成功实现了将PLA以100%的选择性氢解回收为丙二醇(图4(a))。在该反应体系中, PLA首先经历由弱酸性TiO<sub>2</sub>载体催化水解生成乳酸单体(LA), 然后在RuMo/TiO<sub>2</sub>催化下, 乳酸单体C<sub>acyl</sub>—O氢解断裂, 得到产物丙二醇。RuMo/TiO<sub>2</sub>催化剂对其他聚酯包括PCL、聚乙二醇酸(PGA)、聚丁二酸丁二酯(PBS)、聚(1,4-己二酸丁二醇酯)(PBA)和PBAT的回收均具有很好的效果。此外, PLA材质的吸管、盖子可以分别以98%、97%的收率转化为二醇。通过高分辨透射电子显微镜TEM(图4(b))、散光谱EDS(图4(c))、球差电镜AC HAADF-STEM(图4(d))、同步辐射XAFS(图4(e)~(j)))对催化剂结构进行了详细的研究, 表明Ru和Mo均匀分布于TiO<sub>2</sub>纳米颗粒表面, 部分作为单原子嵌入TiO<sub>2</sub>晶格缺陷, 或以O桥联Ru—Mo双原子的形式存在。此外, 研究表明Ru单原子位点活化H<sub>2</sub>以产生活泼H, 从而将Mo位点吸附的水解产物—CO<sub>2</sub>H氢化成—CH<sub>2</sub>OH; 而O桥联的Ru和Mo(Ru—O—Mo)双原子位点由于保持较高的反应能垒, 抑制了生成醇的进一步加氢脱氧。该方案为废弃聚酯转化为二元醇提供了有效的途径, 且将贵金属颗粒缩小到单原子(SA)尺寸, 有效提高了原子利用效率, 并且降低了生产成本。

综上所述, 目前通过聚酯酰氧C<sub>acyl</sub>—O键氢解断裂制备二醇主要集中于使用贵金属Ru络合物催化, 这种氢解方式选择性高, 但催化剂易失活、难以回收利用、成本高, 且通常需要使用较高压力的H<sub>2</sub>。

### 3 聚酯烷氧(C<sub>alkoxy</sub>—O)氢解断裂制备二酸和烯(烷)烃

近年来, 科学家开发了通过活化聚酯C<sub>alkoxy</sub>—O键回收PET的方法。通过催化加氢切断聚酯的烷基C<sub>alkoxy</sub>—O键, 保留羧基, 从而将聚酯转化为二酸和烷(烯)烃(图5(a))。其中对苯二甲酸(PTA)是生产PET的关键原料, 乙烷和乙烯是生产众多化学品和材料的基础原料。

2020年, Marks和Gao等人<sup>[57]</sup>利用C/MoO<sub>2</sub>催化剂, 实现了PET烷基C<sub>alkoxy</sub>—O键断裂氢解为对苯二甲酸(PTA)和乙烯(图5(a))。该方法使用C/MoO<sub>2</sub>为催化剂, 无需加入溶剂, 在260℃, 1 bar H<sub>2</sub>下反应24 h, 以87%的收率制备PTA。在该催化反应过程中, 催化剂展现了较高的稳定性, 在多次循环反应后仍可保持较高的催化活性, 并且催化体系对废弃饮料瓶以及PET/PP混合物也

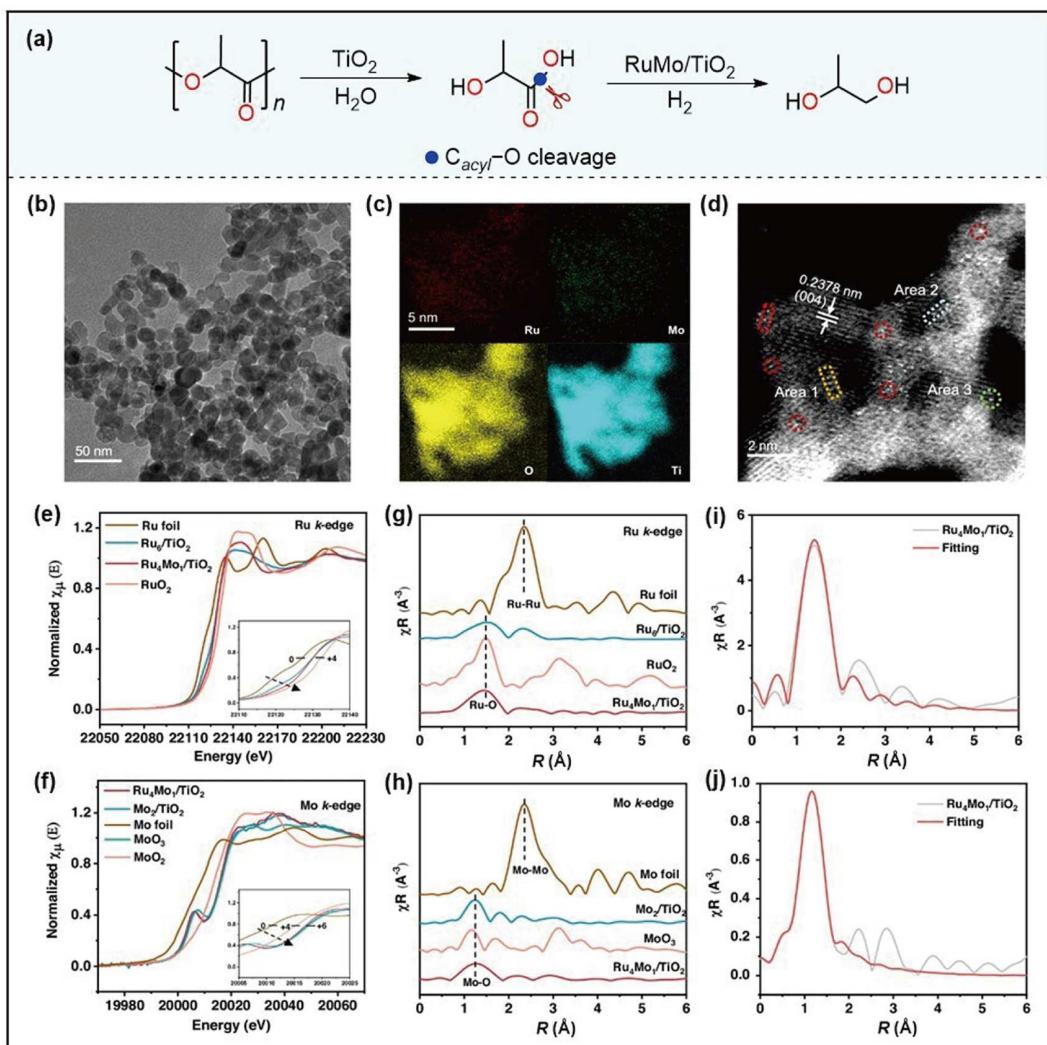


图 4 (网络版彩色) $\text{RuMo}/\text{TiO}_2$ 双原子催化聚酯氢解<sup>[56]</sup>. (a) 催化氢解PLA酰氧( $\text{C}_{\text{acyl}}-\text{O}$ )键生成二醇. (b)  $\text{Ru}_4\text{Mo}_1/\text{TiO}_2$ 的TEM图像. (c)  $\text{Ru}_4\text{Mo}_1/\text{TiO}_2$ 的EDS图像. (d)  $\text{Ru}_4\text{Mo}_1/\text{TiO}_2$ 的AC HAADF-STEM图像. (e)~(j) XAFS结构表征. Copyright © 2024 Springer

**Figure 4** (Color online) $\text{RuMo}/\text{TiO}_2$  diatomic catalyzed hydrogenolysis of polyester<sup>[56]</sup>. (a) Catalytic  $\text{C}_{\text{acyl}}-\text{O}$  bonds cleavage of PLA to produce diols. (b) TEM image of  $\text{Ru}_4\text{Mo}_1/\text{TiO}_2$ . (c) EDS mapping image of  $\text{Ru}_4\text{Mo}_1/\text{TiO}_2$ . (d) AC HAADF-STEM image of  $\text{Ru}_4\text{Mo}_1/\text{TiO}_2$ . (e)–(j) Structural characterizations by XAFS. Copyright © 2024 Springer

具优异的降解活性。机理研究表明(图5(b)): 金属Mo与二酯分子中的两个氧发生配位形成七元环过渡态(i), 随后C—O键发生断裂(ii), 得到苯甲酸和苯甲酸乙烯基酯。接着苯甲酸从Mo位点上消除, 并且H<sub>2</sub>加成到Mo=O双键上生成Mo—H键和Mo—OH键(iii)。生成的Mo—OH亲核进攻作用中, 吸附在Mo上的苯甲酸乙烯酯中的苯甲酸从Mo上消除形成Mo—乙烯氧(iv), 随后发生 $\beta$ 消除得到乙烯(v), 并重新形成O=Mo=O结构。此外, 吸附在Mo上的苯甲酸乙烯酯还可以通过C=C对Mo—H进行插入反应(vi), 生成烷烃金属物种通过 $\beta$ -氧消除反应得到乙烯和苯甲酸吸附中间体(vii), 最后通过消除反应(vii)

得到苯甲酸并再生催化剂MoO<sub>2</sub>。

2022年, Marks和Kratish课题组<sup>[58]</sup>又发展了由Hf(OTf)<sub>4</sub>和Pd/C这两种空气和水分稳定的催化剂组成的复合催化体系, 在265°C、1 bar H<sub>2</sub>下实现了PET的烷基C<sub>alkoxy</sub>—O键的氢解, 生成PTA和乙烷, 并通过理论计算阐明了反应机理(图5(c))。相较于C/MoO<sub>2</sub>催化体系, 能以更高的收率(98%)得到PTA。该方案还实现了PBT、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)的氢解回收。这两个方案无需溶剂、催化剂稳定、选择性高、反应绿色, 但都需要高温条件, 且后者需要使用贵金属。

此外, 2021年, Cai等人<sup>[59]</sup>成功制备了N掺杂的碳负

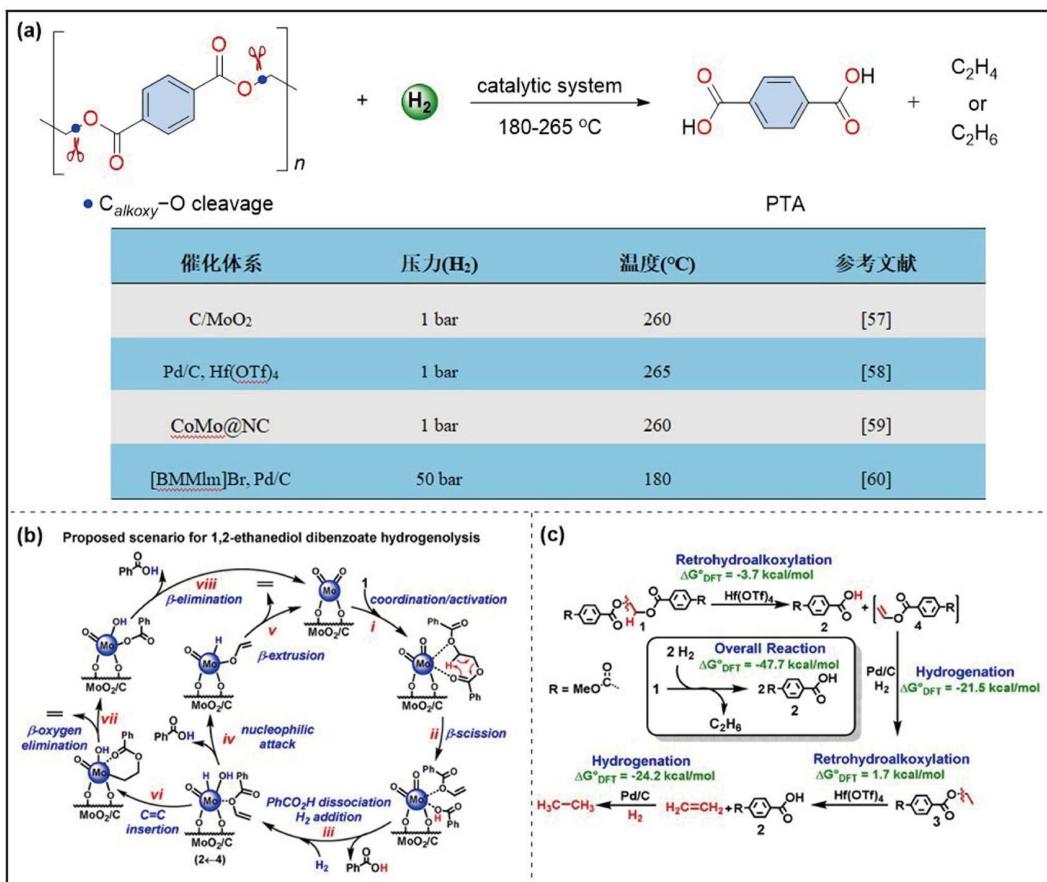


图 5 (网络版彩色)聚酯 $\text{C}_{\text{alkoxy}}-\text{O}$ 断裂制备二酸和烷(烯)烃. (a) 催化氢解PET制备对苯二甲酸和碳氢化合物反应条件. (b)  $\text{C}/\text{MoO}_2$ 催化氢解机理图<sup>[57]</sup>. Copyright © 2020 Wiley-VCH. (c)  $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ 、 $\text{Pd}/\text{C}$ 复合催化体系氢解机理图<sup>[58]</sup>. Copyright © 2021 Wiley-VCH

**Figure 5** (Color online) Catalytic hydrogenolysis of polyester via  $\text{C}_{\text{alkoxy}}-\text{O}$  cleavages to produce diacids and alkenes (alkanes). (a) Reaction condition of catalytic hydrogenolysis of PET to produce terephthalic acid and hydrocarbons. (b) Mechanism diagram of  $\text{C}/\text{MoO}_2$ -catalyzed PET hydrogenolysis<sup>[57]</sup>. Copyright © 2020 Wiley-VCH. (c) Mechanism of  $\text{Hf}(\text{OTf})_4$  and  $\text{Pd}/\text{C}$ -catalyzed PET hydrogenolysis<sup>[58]</sup>. Copyright © 2021 Wiley-VCH

载型双金属催化剂 $\text{CoMo@NC}$ , 该催化剂可以在1 bar  $\text{H}_2$ 、260 °C下将PET的 $\text{C}_{\text{alkoxy}}-\text{O}$ 键氢解转化为对苯二甲酸, 产率为91%. 2024年, Liu和Han等人<sup>[60]</sup>提出了一种使用Pd/C和离子液体1-丁基-2,3-二甲基咪唑溴盐([BMMIm]Br)协同作用的策略, 可实现芳香族聚酯、脂肪族聚酯、共聚酯和聚酯混合物等的氢解, 制备相应的羧酸和烷烃. 相较于其他多相催化体系, 该离子液体和Pd/C相结合的策略大大降低了反应的温度, 但是需要使用较高压力的 $\text{H}_2$ .

综合现有研究, 通过聚酯烷基 $\text{C}_{\text{alkoxy}}-\text{O}$ 键催化氢解制备二酸和烷(烯)烃的方法, 相对环境污染小, 更加绿色, 所使用催化剂稳定、可回收利用, 化学选择性好. 已发展的 $\text{C}/\text{MoO}_2$ 、 $\text{CoMo@NC}$ 等非贵金属催化体系可避免使用贵金属, 但是通常需要较高的温度(260/

265 °C)或较高压力的 $\text{H}_2$ (50 bar).

#### 4 总结及展望

经过十年的发展, PET的催化氢解已取得了较为突出的进展. 开发了从PET制备多种高附加值化学品的绿色方法, 包括芳烃、烷烃、二醇和二酸等, 为废弃聚酯的循环利用提供了新的方案. 相较于传统醇解和水解法, 氢解法对环境更友好, 产物更加多样化, 具有良好的发展前景. 但是目前还处于初级阶段, 以下问题有待解决: (1) 催化剂较为昂贵, 制备较为复杂, 成本高, 效率不足; (2) 催化反应条件较为苛刻, 往往需要非常高的反应温度; (3) 催化反应的选择性控制难, 在C—O键完全氢解反应中表现尤为明显; (4) 反应暂时难以放大. 此外, 目前的研究大多使用较为纯净的PET作为原料,

针对体量更大的复合PET塑料、含污染物的PET暂时无法进行催化氢解。因此，发展高效、低成本的催化剂是实现温和条件下，复杂成分PET选择性氢解，以及发

展聚酯氢解新方法、新路径的关键。另外，发展产物的后期修饰方法，提升产物的应用价值也是未来需要解决的问题。

## 参考文献

- 1 Jehanno C, Alty J W, Roosen M, et al. Critical advances and future opportunities in upcycling commodity polymers. *Nature*, 2022, 603: 803–814
- 2 MacLeod M, Arp H P H, Tekman M B, et al. The global threat from plastic pollution. *Science*, 2021, 373: 61–65
- 3 Stubbins A, Law K L, Muñoz S E, et al. Plastics in the Earth system. *Science*, 2021, 373: 51–55
- 4 Meyer-Cifuentes I E, Werner J, Jehmlich N, et al. Synergistic biodegradation of aromatic-aliphatic copolyester plastic by a marine microbial consortium. *Nat Commun*, 2020, 11: 5790
- 5 Zhang Q, Xu E G, Li J, et al. A review of microplastics in table salt, drinking water, and air: direct human exposure. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 3740–3751
- 6 Ivleva N P. Chemical analysis of microplastics and nanoplastics: challenges, advanced methods, and perspectives. *Chem Rev*, 2021, 121: 11886–11936
- 7 Thompson R C, Olsen Y, Mitchell R P, et al. Lost at sea: where is all the plastic? *Science*, 2004, 304: 838
- 8 Gigault J, El Hadri H, Nguyen B, et al. Nanoplastics are neither microplastics nor engineered nanoparticles. *Nat Nanotechnol*, 2021, 16: 501–507
- 9 Wang Y, Yang Y, Liu X, et al. Interaction of microplastics with antibiotics in aquatic environment: distribution, adsorption, and toxicity. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 15579–15595
- 10 Wright S L, Kelly F J. Plastic and human health: a micro issue? *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 6634–6647
- 11 Jambeck J R, Geyer R, Wilcox C, et al. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 2015, 347: 768–771
- 12 Luo Y, Shi H, Tu C, et al. Research progresses and prospects of microplastics in the environment (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 1547–1562 [骆永明, 施华宏, 涂晨, 等. 环境中微塑料研究进展与展望. 科学通报, 2021, 66: 1547–1562]
- 13 Brems A, Baeyens J, Vandecasteele C, et al. Polymeric cracking of waste polyethylene terephthalate to chemicals and energy. *J Air Waste Manage Assoc*, 2011, 61: 721–731
- 14 Pawlak A, Pluta M, Morawiec J, et al. Characterization of scrap poly(ethylene terephthalate). *Eur Polym J*, 2000, 36: 1875–1884
- 15 Dulio V, Po R, Borrelli R, et al. Characterization of low-molecular-weight oligomers in recycled poly(ethylene terephthalate). *Angew Makromol Chem*, 1995, 225: 109–122
- 16 Huang Z Y, Xing T H, He A N, et al. Research progress on resource recycling and reusing of waste textiles (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 188–203 [黄智宇, 邢桐贺, 何安南, 等. 废旧纺织品的资源化循环再生利用研究进展. 科学通报, 2023, 68: 188–203]
- 17 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
- 18 Zhou H, Ren Y, Li Z, et al. Electrocatalytic upcycling of polyethylene terephthalate to commodity chemicals and H<sub>2</sub> fuel. *Nat Commun*, 2021, 12: 4679
- 19 Campanelli J R, Cooper D G, Kamal M R. Catalyzed hydrolysis of polyethylene terephthalate melts. *J Appl Polym Sci*, 1994, 53: 985–991
- 20 Tokiwa Y, Suzuki T. Hydrolysis of polyesters by lipases. *Nature*, 1977, 270: 76–78
- 21 Yang W, Wang J, Jiao L, et al. Easily recoverable and reusable *p*-toluenesulfonic acid for faster hydrolysis of waste polyethylene terephthalate. *Green Chem*, 2022, 24: 1362–1372
- 22 Zhang S, Hu Q, Zhang Y X, et al. Depolymerization of polyesters by a binuclear catalyst for plastic recycling. *Nat Sustain*, 2023, 6: 965–973
- 23 Wu Y, Tian J, Sun M, et al. Embedding an esterase mimic inside polyesters to realize rapid and complete degradation without compromising their utility. *Green Chem*, 2024, 26: 2851–2857
- 24 Wu Y, Che Y, Wei X, et al. Nondestructive recovery of cotton from waste polycotton textiles by catalytic hydrolysis. *ACS Sustain Chem Eng*, 2024, 12: 10446–10454
- 25 Zhang S, Li M, Zuo Z, et al. Recent advances in plastic recycling and upgrading under mild conditions. *Green Chem*, 2023, 25: 6949–6970
- 26 Zhang S, Xue Y, Wu Y, et al. PET recycling under mild conditions via substituent-modulated intramolecular hydrolysis. *Chem Sci*, 2023, 14: 6558–6563
- 27 Wu Y, Hu Q, Che Y, et al. Opportunities and challenges for plastic depolymerization by biomimetic catalysis. *Chem Sci*, 2024, 15: 6200–6217
- 28 Chen J Y, Ou C F, Hu Y C, et al. Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) resin under pressure. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42: 1501–1507
- 29 Naujokas A A, Ryan K M. Recovery process for ethylene glycol and dimethylterephthalate. US Patent, US5051528-A, 1991-09-24

- 30 Gamble W J, Naujokas A A, Debruin B R. Process of recovering components from scrap polyester. US Patent, US5298530-A, 1994-03-29
- 31 Genta M, Iwaya T, Sasaki M, et al. Depolymerization mechanism of poly(ethylene terephthalate) in supercritical methanol. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 3894–3900
- 32 Liu Q, Li R, Fang T. Investigating and modeling PET methanolysis under supercritical conditions by response surface methodology approach. *Chem Eng J*, 2015, 270: 535–541
- 33 Jehanno C, Demarteau J, Mantione D, et al. Selective chemical upcycling of mixed plastics guided by a thermally stable organocatalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 6710–6717
- 34 Pudack C, Stepanski M, Fässler P. PET Recycling – Contributions of crystallization to sustainability. *Chem Ingenieur Technik*, 2020, 92: 452–458
- 35 Pham D D, Cho J. Low-energy catalytic methanolysis of poly(ethyleneterephthalate). *Green Chem*, 2021, 23: 511–525
- 36 Fukushima K, Lecuyer J M, Wei D S, et al. Advanced chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) through organocatalytic aminolysis. *Polym Chem*, 2013, 4: 1610–1616
- 37 Freitas F L S, Chinellato A C, Cruz S A. Molar mass alteration during post-consumer PET recycling using polycarbodiimide-based additive. *J Polym Environ*, 2020, 29: 734–744
- 38 Tian S, Jiao Y, Gao Z, et al. Catalytic amination of polylactic acid to alanine. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 16358–16363
- 39 Joo S, Cho I J, Seo H, et al. Structural insight into molecular mechanism of poly(ethylene terephthalate) degradation. *Nat Commun*, 2018, 9: 382
- 40 Taniguchi I, Yoshida S, Hiraga K, et al. Biodegradation of PET: current status and application aspects. *ACS Catal*, 2019, 9: 4089–4105
- 41 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
- 42 Jing Y, Wang Y, Furukawa S, et al. Towards the circular economy: converting aromatic plastic waste back to arenes over a Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 5527–5535
- 43 Lu S, Jing Y, Feng B, et al. H<sub>2</sub>-free plastic conversion: converting PET back to BTX by unlocking hidden hydrogen. *ChemSusChem*, 2021, 14: 4242–4250
- 44 Hongkailers S, Jing Y, Wang Y, et al. Recovery of arenes from polyethylene terephthalate (PET) over a Co/TiO<sub>2</sub> catalyst. *ChemSusChem*, 2021, 14: 4330–4339
- 45 Li Y, Wang M, Liu X, et al. Catalytic transformation of PET and CO<sub>2</sub> into high-value chemicals. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202117205
- 46 Gao Z, Ma B, Chen S, et al. Converting waste PET plastics into automobile fuels and antifreeze components. *Nat Commun*, 2022, 13: 3343
- 47 Helmer R, Borkar S S, Li A, et al. Tandem methanolysis and catalytic transfer hydrogenolysis of polyethylene terephthalate to p-xylene over Cu/ZnZrO<sub>x</sub> catalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202416384
- 48 Shao Y, Kong L, Fan M, et al. Synergy between Cu and Lewis acidic sites in Cu/Zn-FeO<sub>x</sub> catalysts for the selective conversion of poly(ethylene terephthalate) waste to p-xylene and ethylene glycol. *ACS Sustain Chem Eng*, 2024, 12: 3818–3830
- 49 Wei J, Zhu M, Liu B, et al. Hydrodeoxygenation of oxygen-containing aromatic plastic wastes to liquid organic hydrogen carriers. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202310505
- 50 Krall E M, Klein T W, Andersen R J, et al. Controlled hydrogenative depolymerization of polyesters and polycarbonates catalyzed by ruthenium(II) PNN pincer complexes. *Chem Commun*, 2014, 50: 4884–4887
- 51 Fuentes J A, Smith S M, Scharbert M T, et al. On the functional group tolerance of ester hydrogenation and polyester depolymerisation catalysed by ruthenium complexes of tridentate aminophosphine ligands. *Chem Eur J*, 2015, 21: 10851–10860
- 52 Westhues S, Idel J, Klankermayer J. Molecular catalyst systems as key enablers for tailored polyesters and polycarbonate recycling concepts. *Sci Adv*, 2018, 4: eaat9669
- 53 Wei Z, Li H, Wang Y, et al. A tailored versatile and efficient NHC-based NNC-pincer manganese catalyst for hydrogenation of polar unsaturated compounds. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202301042
- 54 Hu Y, Zhang S, Xu J, et al. Highly efficient depolymerization of waste polyesters enabled by transesterification/hydrogenation relay under mild conditions. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202312564
- 55 Sun Z, Wang K, Lin Q, et al. Value-added upcycling of PET to 1,4-cyclohexanedimethanol by a hydrogenation/hydrogenolysis relay catalysis. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202408561
- 56 Tang M, Shen J, Wang Y, et al. Highly efficient recycling of polyester wastes to diols using Ru and Mo dual-atom catalyst. *Nat Commun*, 2024, 15: 5630
- 57 Kratish Y, Li J, Liu S, et al. Polyethylene terephthalate deconstruction catalyzed by a carbon-supported single-site molybdenum-dioxo complex. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 19857–19861
- 58 Kratish Y, Marks T J. Efficient polyester hydrogenolytic deconstruction via tandem catalysis. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202112576
- 59 Wu P, Lu G, Cai C. Cobalt–molybdenum synergistic catalysis for the hydrogenolysis of terephthalate-based polyesters. *Green Chem*, 2021, 23: 8666–8672
- 60 Zeng W, Zhao Y, Zhang F, et al. A general strategy for recycling polyester wastes into carboxylic acids and hydrocarbons. *Nat Commun*, 2024, 15: 160

Summary for “聚酯催化氢解研究进展”

## Recent advances in catalytic hydrogenolysis of polyester

Wenge Bian<sup>1,2</sup>, Xiangchao Xu<sup>2</sup>, Peizhi Bai<sup>2</sup> & Yinjun Xie<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China

<sup>2</sup> Zhejiang Key Laboratory of Advanced Fuel Cells and Electrolyzers, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering (NIMTE), Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

\* Corresponding author, E-mail: [xieyinjun@nimte.ac.cn](mailto:xieyinjun@nimte.ac.cn)

The annual release of vast quantities of plastic waste into the environment has led to significant contamination of soil, water and air. This is because the natural degradation of plastic waste typically takes several centuries, and microplastics generated during the natural degradation of plastics persist longer. Plastic waste management has therefore become one of the major challenges facing the global community. In recent years, the chemical recycling of plastic waste into useful chemicals has attracted global attention.

Polyethylene terephthalate (PET) is one of the most widely produced plastics, accounting for approximately 20% of the total number of plastics produced. Therefore, developing efficient methods for the recycling of PET is highly important. Hydrolysis and alcoholysis of PET into its monomers have been carried out as industrial processes. However, these methods require harsh conditions and involve high costs, and the degradation process results in a significant amount of waste, which is harmful to the environment. Therefore, the development of an efficient process for converting polyester waste into value-added chemicals with lower emissions is highly desirable. Owing to the production of a variety of high-value chemicals with high atomic economy, the catalytic hydrogenolysis of polyesters has received increasing attention.

To promote the environmentally friendly recycling of polyester waste into high-value chemicals, this review summarizes the progress made in the field of polyester hydrogenolysis over the last decade. The ester group is the main functional group of a polyester, and its selective catalytic hydrogenation is the main topic of polyester hydrogenolysis. An ester group contains three types of carbon–oxygen (C–O) bonds: a C=O double bond, a C<sub>acyl</sub>–O bond and a C<sub>alkoxy</sub>–O bond. As reported, the selective activation of different C–O bonds could lead to different products. Therefore, this review focused on the selectivity of C–O bond activation over homogeneous and heterogeneous catalysts, including C<sub>acyl</sub>–O bond, C<sub>alkoxy</sub>–O bond or both C<sub>acyl</sub>–O and C<sub>alkoxy</sub>–O bond cleavage.

First, the catalytic hydrogenative cleavage of both C<sub>acyl</sub>–O and C<sub>alkoxy</sub>–O bonds to produce arene or alkane compounds, including benzene, toluene, *p*-xylene, and cyclohexane, over heterogeneous catalysts (Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Co/TiO<sub>2</sub>, CuFeCr, CuNa/SiO<sub>2</sub>, Cu/ZnZrO<sub>x</sub>, or Ru-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>) occurs under H<sub>2</sub> (3–40 bar) or alcohols as the hydrogen sources at 190–240°C. Mechanistic studies indicate that both the metal centre and the surface functional groups of the support play important roles in hydrogenation, C–O bond cleavage and decarbonylation. Second, the catalytic hydrogenative cleavage of the C<sub>acyl</sub>–O bond to produce diols, for example, 1,4-benzenedimethanol, ethylene glycol, propane-1,2-diol and butane-1,4-diol, which is mainly catalysed by homogeneous Ru or Mn complexes or heterogeneous og-CuZn or RuMo/TiO<sub>2</sub> catalysts under H<sub>2</sub> (5–100 bar) at 80–200°C. Mechanistic studies have indicated that the combined involvement of the metal centre and the ligand is key for H–H bond splitting and ester group reduction. Interestingly, the participation of the solvent methanol in the hydrogenolysis process could cause the reaction to occur under very mild conditions (5 bar H<sub>2</sub> at 80°C). Third, catalytic hydrogenative cleavage of the C<sub>alkoxy</sub>–O bond produces terephthalic acid and ethylene (ethane). Unlike C<sub>acyl</sub>–O bond cleavage, the catalyst is used to reduce the C=C double bond of the intermediate olefin rather than the C=O double bond of the ester group. Therefore, the hydrogenolysis of polyester via the C<sub>alkoxy</sub>–O bond does not require high-pressure H<sub>2</sub> but rather a high reaction temperature (180–265°C).

Finally, the next steps and challenges in the field of polyester hydrogenolysis are discussed, with emphasis on the development of high-performance and low-cost catalysts, milder reaction conditions, easy scalability and compatibility with complex mixed polyester reaction systems.

**polyester, hydrogenolysis, C–O bond activation, high value-added chemicals**

doi: [10.1360/TB-2024-0996](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0996)