

离子液体介导的废塑料化学回收研究进展及趋势

张振磊¹, 艾佳臻¹, 史国靖¹, 张香平^{1,2*}

1. 中国石油大学(北京)化学工程与环境学院, 重质油全国重点实验室, 北京 102249

2. 中国科学院过程工程研究所, 离子液体清洁过程北京市重点实验室, 北京 100190

* 联系人, E-mail: xpzhang@ipe.ac.cn

2024-09-14 收稿, 2024-11-07 修回, 2024-11-20 接受, 2024-11-29 网络版发表

国家自然科学基金(22408397)和中央高校基本科研业务费专项资金(2462024BJRC001, 2462022YJRC012)资助。

摘要 随着塑料产量和消费量持续增加, 废塑料的处理和循环利用问题愈发严重。化学回收被认为是解决这一难题的有效途径之一, 离子液体作为新型溶剂和催化剂, 在废塑料的化学回收中展现出巨大潜力, 取得了系列进展。本文综述了离子液体介导的废塑料化学回收研究进展, 重点介绍了离子液体在聚酰胺(PA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚碳酸酯(PC)、聚乳酸(PLA)、聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)等塑料化学回收中的应用, 探讨了离子液体介导的塑料化学降解过程机理, 分析了存在的难题及发展趋势。

关键词 废塑料, 离子液体, 化学回收, 溶剂解

塑料为小分子单体通过聚合或缩合反应得到的高分子化合物。自1950年聚乙烯与聚丙烯投入商业生产, 各类型塑料相继被开发并实现了工业化生产, 由于其优异的物理化学稳定性、结构可设计性、廉价性, 被广泛应用于现代社会生活与工业各方面。在过去70年里, 世界塑料产量由1950年的仅200万吨增加至2019年的4.6亿吨, 增幅达230倍, 累计产量超80亿吨。按照目前增速预测, 塑料产量将于2040年翻一番, 并于2050年达到2.5倍^[1]。然而由于塑料的难降解性与回收复杂性, 循环利用率目前仅为10%, 造成严重资源浪费并引发系列环境污染问题。

塑料回收主要有物理回收与化学回收方法。物理回收在尽量保证塑料原有化学结构前提下, 将废弃塑料经过分选、清洗、粉碎、熔融、造粒等物理方法制成颗粒状或者片状, 再与新鲜的塑料混合使用^[2]。然而物理回收过程中不可避免地会对塑料的分子结构和功能基团产生损坏, 降低附加值。化学方法则通过化学反应将塑料聚合物降解为高附加值的化学品如油、短链

烯烃、氢气、单体等, 具有更加广泛的原料适应性, 能够对一些难以通过物理回收利用的多种低值废塑料, 如交联聚合物、热塑性弹性体以及多层复合材料进行循环利用, 有望实现升级回收^[3,4]。

常用的塑料化学回收方法有溶剂解、加氢裂解、催化热解、热解、气化等。相对于其他方法, 塑料溶剂解反应条件更加温和, 涵盖了水解、醇解及氨解等多种反应途径。对比热解过程, 塑料溶剂解展现出更高的选择性, 能够有效地针对高分子主链中的醚键、酯键以及酰胺键进行选择性的断裂^[5]。鉴于单体分子具有重新聚合的潜力, 溶剂解在本质上可被视为一种闭合循环的化学回收技术, 能够实现废塑料的完全循环利用。离子液体是一种由阴阳离子构成的盐类, 它在室温或接近室温时即呈现液态, 具有极低蒸气压、不可燃、无挥发性以及出色的化学稳定性。通过调整或修饰其阴阳离子和各个基团的结构, 可实现对其物理化学性质的精准调控。凭借其强大的氢键网络破坏能力^[6,7], 离子液体对天然和合成高分子均展现出极强的物理及

引用格式: 张振磊, 艾佳臻, 史国靖, 等. 离子液体介导的废塑料化学回收研究进展及趋势. 科学通报, 2025, 70: 4473–4487

Zhang Z, Ai J, Shi G, et al. Research progress on chemical recycling of waste plastics mediated by ionic liquids (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 4473–4487, doi: [10.1360/TB-2024-0971](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0971)

化学相互作用, 因此特别适用于废塑料的溶剂解过程^[8,9]. 此外, 离子液体的结构可修饰性允许引入如Lewis或Brønsted酸性位点, 从而有效催化降解过程, 使得反应条件更为温和.

本文系统综述了离子液体在多种类型塑料溶剂解领域的应用现状, 着重对这些方法进行了综合评估, 并深入探讨了离子液体作用下的塑料降解机制. 在此基础上, 本文进一步指出了当前研究中尚待解决的关键问题, 旨在为开发高效的离子液体介导塑料化学回收技术提供有价值的参考与指导.

1 离子液体介导的含C-N键的聚酰胺(PA)降解

PA是由酰胺键($-\text{NH}-\text{CO}-$)连接组成的一类高聚物, 具有高强度、易染色、良好的韧性、耐磨性及吸湿性. 常见的类型有尼龙6与尼龙66等. 随着聚酰胺材料在纺织、汽车、电子等行业的广泛应用, 废弃的聚酰胺材料逐年增加, 造成巨大环境压力. Kamimura等人^[10,11]率先报道了离子液体1-甲基-1-丙基吡咯烷双(三氟甲磺酰)亚胺盐[PP13][TFSI]能够高效溶解并降解尼龙塑料. 在300°C, 6 h, 无额外助催化剂添加的条件下可降解尼龙获得55%己内酰胺单体(图1). 添加5 wt%助催化剂4-二甲氨基吡啶(DMAP), 同样的反应条件下可获得86%己内酰胺单体. 所用离子液体可稳定重复使用5次. 另一种含季磷阳离子的离子液体三甲基丙基铵双(三氟甲烷磺酰)亚胺[TMPA][TFSI]也表现出较好的催化性能(300°C, 6 h, 添加5 wt%助催化剂DMAP, 可降解尼龙得到79%己内酰胺单体). 进一步, 该课题组使用亲水性离子液体1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐[Emim]

[BF₄]在微波辅助下降解PA, 反应结束后可使用乙酸乙酯将产物己内酰胺单体萃取到有机相^[12]. 在300°C反应60 min可获得55%己内酰胺单体(图1). 阮如意等人^[13]研究了尼龙6在氯化1-丁基-3-甲基咪唑[Bmim]Cl与水组成的二元混合体系中的降解反应, 175°C, 7.2 h下可降解88.4%的尼龙6, 己内酰胺收率为44.4%.

以上报道的用于PA降解的离子液体存在反应温度相对较高或选择性不高的问题, 离子液体在相对较高温下能否长期重复利用有待进一步验证. 另外, 目前针对PA降解的离子液体体系研究仍然非常有限, 对于PA在离子液体中降解反应机理需要深入研究, 可进一步指导离子液体的设计.

2 离子液体介导的含C-O键聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑料降解

PET是产量最高的一种聚酯塑料, 全球年产量近7000万吨. 化学回收PET具有重大经济及环境意义. 在众多离子液体介导的废塑料化学回收研究中, PET是被报道最广泛的一种塑料类型. 2009年张锁江课题组^[14]报道1-丁基-3-甲基咪唑氯铝酸盐离子液体[Bmim][AlCl₄]在150°C下对PET的溶解度可达7.5 wt%. 溶解的PET分子量由30000 g/mol降为790 g/mol, 表明PET在溶解过程中也发生了降解反应. 此后大量离子液体被报道用于PET降解, 主要分为非金属、金属离子液体以及负载型离子液体(表1). 金属离子液体展现出较高催化效率, 但残留金属影响PET单体质量, 且易与再聚合用金属催化剂聚集, 使产品中金属含量升高及色度受损. 非金属离子液体环保经济, 但降解效率较低. 离子液体介导的PET降解的方法主要应用于水解、醇解(甲

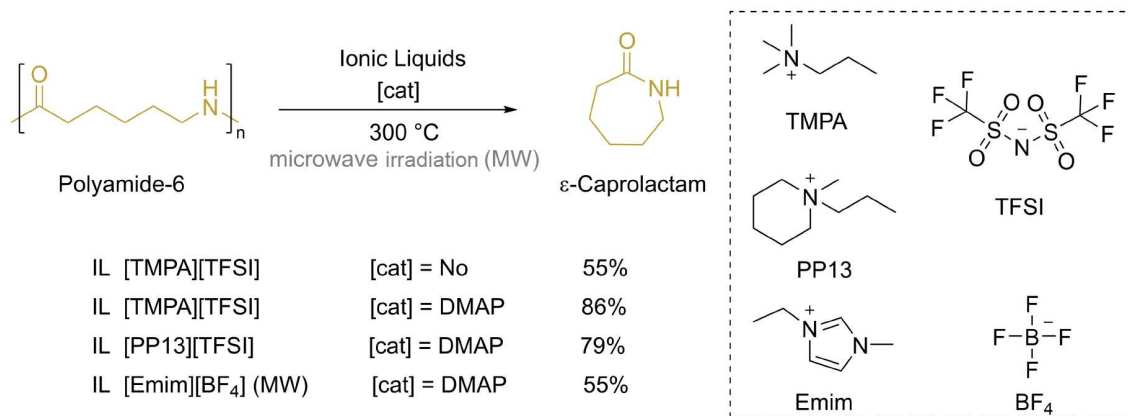


图1 (网络版彩色)离子液体辅助聚酰胺塑料降解为己内酰胺

Figure 1 (Color online) Depolymerization of polyamide 6 with ionic liquids

表1 文献报道离子液体介导的聚对苯二甲酸乙二醇酯降解

Table 1 Ionic liquids-mediated PET depolymerization

类型	序号	离子液体	IL/PET质量比	反应条件	产物	收率(%)	文献
非金属离子液体	1	[Bmim]Cl-[HSO ₃ -pmim][HSO ₄]	2/0.2/1	170°C, 4.5 h	TPA	88.0	[16]
	2	[Emim] ₂ [TPA]	0.24/5	197°C, 106 min	BHET	83.6	[17]
	3	[HDBU][Im]	0.25/5	紫外, 185°C, 90 min	BHET	88.9	[18]
	4	[Ch] ₃ [PO ₄]	10/1	120°C, 3 h	TPA	95.0	[19]
	5	[Ch] ₃ [PO ₄]	1/5	180°C, 3 h	BHET	60.6	[19]
	6	[Ch][Gly], [Ch][Lys], [Ch][Ala], [Ch][OH], [Ch] ₃ [PO ₄], [Ch][Im]	1/5(摩尔比)	150°C, 6 h	BHET	51.0, [Ch][Gly]	[20]
金属离子液体	7	[Bmim][FeCl ₄]	1/5	178°C, 4 h	BHET	59.2	[21]
	8	[Bmim][CrCl ₄]	1/5	160°C, 4 h	BHET	0.1	[22]
	9	[Bmim] ₂ [CoCl ₄]	1/5	175°C, 1.5 h	BHET	81.1	[22]
	10	[Bmim][MnCl ₃]	1/5	170°C, 4 h	BHET	62.5	[22]
	11	[Bmim][FeCl ₄]	1/5	170°C, 4 h	BHET	55.8	[22]
	12	[Bmim] ₂ [NiCl ₄]	1/5	170°C, 4 h	BHET	28.9	[22]
	13	[Bmim] ₂ [CuCl ₄]	1/5	170°C, 4 h	BHET	0.7	[22]
	14	[Bmim] ₂ [ZnCl ₄]	1/5	170°C, 4 h	BHET	77.1	[22]
	15	(dimim) ₂ [Fe ₂ Cl ₄ (μ-ox)]	1/5	170°C, 3 h, 微波	BHET	>99.0	[23]
	16	Bmim ₄₋₆ [M(H ₂ O)TiMo ₁₁ O ₃₉], M = Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Pb ²⁺ , Ti ⁴⁺ , Zn ²⁺	0.03/5	190°C, 5 h	BHET	最高84.7	[24]
负载型离子液体	17	膨润土负载[Bmim][Fe(OAc) ₃]	1/3	190°C, 3 h	BHET	44.0	[25]
	18	Fe ₃ O ₄ @PMIM.SbBr ₄	0.3/5	200°C, 0.6 bar, 3 h	BHET	96.4	[26]
	19	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @(mim)[FeCl ₄]	0.15/1	180°C, 24 h	BHET	100.0	[27]
	20	聚离子液体PIL-Zn ²⁺	0.02/1	170°C, 1 h	DMT	89.1	[28]
	21	聚离子液体PIL-Zn ²⁺	0.02/1	195°C, 2 h	BHET	77.8	[29]
	22	聚离子液体PIL-Co ²⁺	0.02/1	195°C, 2 h	BHET	62.5	[29]
	23	聚离子液体PIL-Cu ²⁺	0.02/1	195°C, 2 h	BHET	18.2	[29]
	24	聚离子液体PIL-Fe ³⁺	0.02/1	195°C, 2 h	BHET	34.5	[29]

醇/乙二醇醇解)以及胺解(图2)。其降解产物分别为对苯二甲酸(TPA)、对苯二甲酸二甲酯(DMT)、对苯二甲酸双羟乙酯(BHET)以及对苯二甲酰胺衍生物。

2.1 非金属离子液体用于PET降解

非金属离子液体以[Bmim]Cl为典型代表^[15], 使用[Bmim]Cl相较于传统金属醋酸盐催化PET降解, 产品BHET纯化过程更简单, 可通过简单的结晶过程实现单体分离。Liu等人^[16]以[Bmim]Cl为溶剂, 酸功能离子液体1-甲基-3-(丙基-3-磺酸基)咪唑对甲苯磺酸盐([HSO₃-pmim][HSO₄])催化PET水解, 体系中质子(H⁺)首先与PET分子中羰基氧原子结合, 质子化环境增强碳氧键的极性, 使酯键更容易被水分子进攻。在170°C下反应4.5 h可实现PET完全转化与88% TPA收率(表1)。TPA作为有机酸也可催化PET醇解。吕兴梅等人^[17]设计了TPA

基离子液体用于PET乙二醇醇解反应, 发现1-乙基-3-甲基咪唑对苯二甲酸盐[Emim]₂[TPA]在197°C, 106 min的条件下可以实现83.6%的BHET产率, BHET纯度为98.3%, 由其制备的 γ -PET在颜色上具有较轻的黄化效应。超强碱离子液体在醇解、酯化、环化等反应中表现出很好的催化活性、热稳定性且比有机碱或无机碱易于回收利用。超强碱离子液体1,8-二氮杂二环[5,4,0]十一碳-7-烯咪唑([HDBU][Im])可用于PET乙二醇醇解^[18], 在10,000 μ W cm⁻²的紫外线辐射下185°C反应90 min可实现PET完全转化与88.9%的BHET产率。

Singh等人^[19]报道了廉价(约1.2 \$/kg)且生物相容好的磷酸胆碱盐([Ch]₃[PO₄])能够高效溶解PET(10 wt%)。180°C, 3 h实现PET完全转化, 获得60.6% BHET产率。D'Anan等人^[20]研究了胆碱甘氨酸盐[Ch][Gly]、赖氨酸盐[Ch][Lys]、丙氨酸盐[Ch][Ala], 及其他碱性盐如

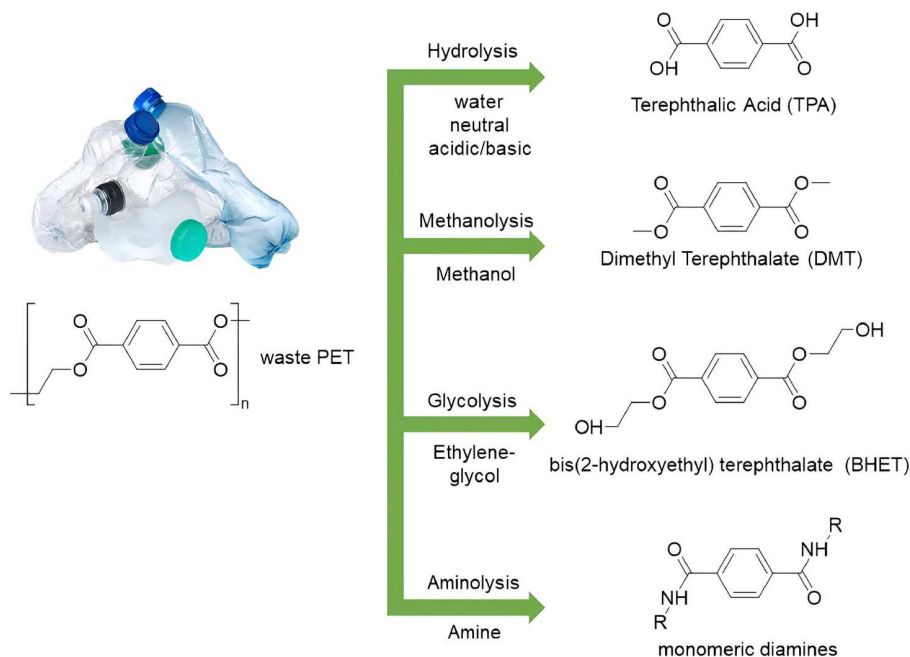


图 2 (网络版彩色)不同的对苯二甲酸乙二醇酯溶剂解方式及相应产物
Figure 2 (Color online) Different PET degradation methods and corresponding products

胆碱氢氧化物[Ch][OH]、胆碱磷酸盐[Ch]₃[PO₄]、胆碱咪唑盐[Ch][Im]等对PET乙二醇醇解的催化性能,发现最佳离子液体为[Ch][Gly], 150°C下反应6 h,可转化85%的PET获得51% BHET产率。

目前用于PET降解的非金属离子液体正向更加绿色环保的方向发展,采用反应强化手段如紫外辐射可以显著加快反应速率,减少反应时间。尽管不含金属的离子液体避免了在产物中引入微量金属杂质,但如何高效分离单体及分离后所得单体的纯度能否满足下游高值化利用的需求仍有待确认。一些新开发的离子液体的生态毒性和长期循环使用性能也是需要解决的挑战。

2.2 金属离子液体用于PET降解

金属离子具有较强Lewis酸性,可有效活化PET分子中酯键。金属离子液体如1-丁基-3-甲基咪唑氯铁酸盐离子液体[Bmim][FeCl₄]表现出比[Bmim]Cl或FeCl₃更好的催化PET乙二醇醇解效果,能显著降低PET醇解温度至140°C^[21]。具有Zn²⁺、Co²⁺、Fe³⁺等金属的离子液体被广泛用于PET降解。张锁江团队^[22]对比了系列第一行过渡金属离子液体[Bmim][CrCl₄]、[Bmim]₂[CoCl₄]、[Bmim][MnCl₃]、[Bmim][FeCl₄]、[Bmim]₂-

[NiCl₄]、[Bmim]₂[CuCl₄]、[Bmim]₂[ZnCl₄]对PET乙二醇醇解的催化性能(表1)。原位红外表征发现随温度从20°C升至170°C,使用[Bmim]₂[CoCl₄]时反应体系中羟基振动红移达到70 cm⁻¹,而仅使用乙二醇无离子液体添加时红移为34 cm⁻¹,表明乙二醇与催化剂的相互作用增强了其与PET中酯基的作用能力。不同催化剂作用下羟基振动的红移强度顺序为[Bmim][CoCl₄] > [Bmim][FeCl₄] > [Bmim][CrCl₄] > 无催化剂,这与其催化活性一致。以[Bmim]₂[CoCl₄]作为催化剂,175°C反应1.5 h, PET转化率为100%, BHET选择性为81.1%(表1)。Cano等人^[23]报道了一种基于咪唑阳离子的新型离子液体1,3-二甲基咪唑草酸根桥联铁盐(dimim)₂[Fe₂Cl₄(μ-ox)],介电谱表征显示其具有很好的介电性质,在微波磁场作用下该离子液体展现出更高升温速率。可在3 h内催化PET完全转化为BHET,对比传统加热条件下24 h仅实现80%的PET转化。Guo等人^[24]制备了5种具有不同金属空位的钛基杂多酸离子液体Bmim₄₋₆[M(H₂O)-TiMo₁₁O₃₉](M = Cu²⁺、Fe²⁺、Pb²⁺、Ti⁴⁺和Zn²⁺)用于PET乙二醇醇解。其中,Ti(IV)取代的过渡金属杂多酸离子液体Bmim₄[Ti(H₂O)TiMo₁₁O₃₉]表现出比其他杂多酸离子液体更好的催化性能。190°C下反应5 h, BHET产率为84.73%。

2.3 负载型离子液体用于PET降解

高效回收离子液体对提高工艺经济性具有重要意义。Enayati等人^[25]将离子液体[Bmim][Fe(OAc)₃]浸渍在膨润土上制备了负载型离子液体用于PET醇解,以便离子液体从醇解体系中分离。190°C, 3 h下实现PET完全转化与44%的BHET收率。该课题组进一步制备了磁性离子液体催化剂Fe₃O₄@PMIM.SbBr₄用于PET乙二醇醇解^[26]。该催化剂由丙基甲基咪唑(PMIM)阳离子通过硅烷偶联剂负载在磁性Fe₃O₄颗粒上,并与[SbBr]⁴⁻阴离子配对。在200°C、0.6 bar、催化剂用量6.0 wt%、1 h的条件下,实现100%的PET转化和96.4%的BHET产率,该催化剂可通过外部磁铁分离并重复使用。Cano等人^[27]将卤代金属基离子液体固定在Fe₃O₄@SiO₂纳米颗粒表面,成功制备了Fe₃O₄@SiO₂[(mim)[FeCl₄]]磁性纳米颗粒用于PET乙二醇醇解,在低于180°C下实现100%的BHET选择性和产率。此催化剂也可通过磁铁进行回收并重复使用15次,纯化后产品中并没有检测到铁元素。此外,含Zn²⁺的聚离子液体也被报道用于PET甲醇醇解^[28]和乙二醇醇解^[29]反应,可分别实现89.1%的DMT产率及77.8%的BHET产率。

以上报道的负载型离子液体均为含金属离子液体,能够实现对PET较高降解效率,但金属离子的残留问题需要进一步研究。在未来发展中,设计开发具有不含金属的负载型离子液体是重要发展方向之一。

2.4 离子液体介导的PET降解机理

离子液体首先对PET发生溶胀作用,进而阴阳离子协同作用,即阳离子活化PET上的羰基以方便亲核攻击,而阴离子则通过参与氢键作用来提高醇的亲核性(图3(a))^[30],以乙二醇醇解为例,阴离子与乙二醇所形成的氢键使乙二醇的羟基氧更具电负性。阳离子与羰基氧配位,乙二醇的羟基氧攻击PET的羰基碳正离子,并将质子转移到羧基氧上(carboxyl oxygen)^[31]。因此在催化活性方面,具有更强碱性阴离子的离子液体相较于中性或酸性离子液体通常表现出更高的催化活性,如含[OAc]⁻离子液体对PET醇解的催化活性大于含[HSO₄]⁻的离子液体^[32]。然而,不同结构的离子液体其醇解反应机理仍存在差异,Connon等人^[33]研究了胆碱类离子液体[Ch][Gly]催化PET醇解机理,对乙二醇和阳离子的作用进行了重新评估。与上述提出的阳离子与PET中的羰基氧发生配位作用,提高羰基碳的亲电

性不同(即路径I, 图3(b)),作者评估了另外两种可能的反应机理即乙二醇取代胆碱阳离子作用于羰基氧提高羰基碳的亲电性:胆碱阳离子则主要与甘氨酸阴离子发生相互作用(路径II, 图3(b)),以及阴离子甘氨酸中的氨基取代羧基作为碱进攻羰基碳正离子(路径III)。通过密度泛函理论(DFT)计算及实验验证发现,三种反应路径都有可能发生,这一发现对离子液体阳离子在PET醇解中的传统作用认知提出了必要补充。因此,需要根据具体的阴阳离子的特定结构进一步研究乙二醇醇解PET的机制。

3 离子液体介导的含C-O键聚乳酸(PLA)塑料降解

聚乳酸(PLA)因其优异的生物降解性和相容性,被认为是一种环境友好型材料,在包装、医疗等领域得到了广泛应用。然而,PLA在自然条件下的降解速率缓慢,难以实现快速降解,在一定程度上限制了其资源利用效率,并可能导致环境污染。Liu等人^[34]以[Bmim]-[OAc]催化PLA甲醇醇解,115°C, 3 h条件下,可实现97%的PLA转化与92%乳酸甲酯产率(表2)。动力学研究表明[Bmim][OAc]催化PLA醇解反应为一级反应,活化能为38.29 kJ/mol。[Bmim][OAc]也可催化PLA水解反应,在130°C, 2 h, 碳酸钙存在条件下,PLA转化率为93.93%,乳酸钙产率为76.08%^[35],[Bmim][OAc]催化的PLA水解反应活化能为133.9 kJ/mol显著大于PLA醇解反应活化能(38.29 kJ/mol)。Zhou等人^[36]发现含[OAc]⁻的咪唑类离子液体对PLA的催化降解效率显著高于离子液体如[Bmim][BF₄]⁻、[Emim][HSO₄]⁻、[Bmim][OH]⁻。阴阳离子的结构共同影响PLA降解效率:随着咪唑阳离子烷基侧链长度的增加,PLA的降解度也在增加;对于阴离子,[OAc]⁻的中等碱性有助离子液体催化PLA降解。碱性离子液体1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯乙酸盐[HDBU][AA]作为溶解介质与催化剂也可用于甲醇醇解PLA, 5 mol% [HDBU][AA], 100°C, 5 h的反应条件下可以完全降解PLA获得91%乙酸甲酯^[37]。Liu等人^[38,39]进一步利用含金属路易斯酸性离子液体[Bmim]-[FeCl₄]⁻、[Bmim][OAc]-Zn(OAc)₂催化PLA甲醇醇解,可分别实现94.6%与92%的乳酸甲酯产率。与非金属基离子液体相比,含金属离子液体可以显著降低反应活化能([Bmim][OAc]-Zn(OAc)₂ 20.96 kJ/mol)。除降解PLA得到乳酸酯单体,其他有价值的单体也可由PLA降解得到。De Vos等人^[40]以离子液体四丁基溴化磷

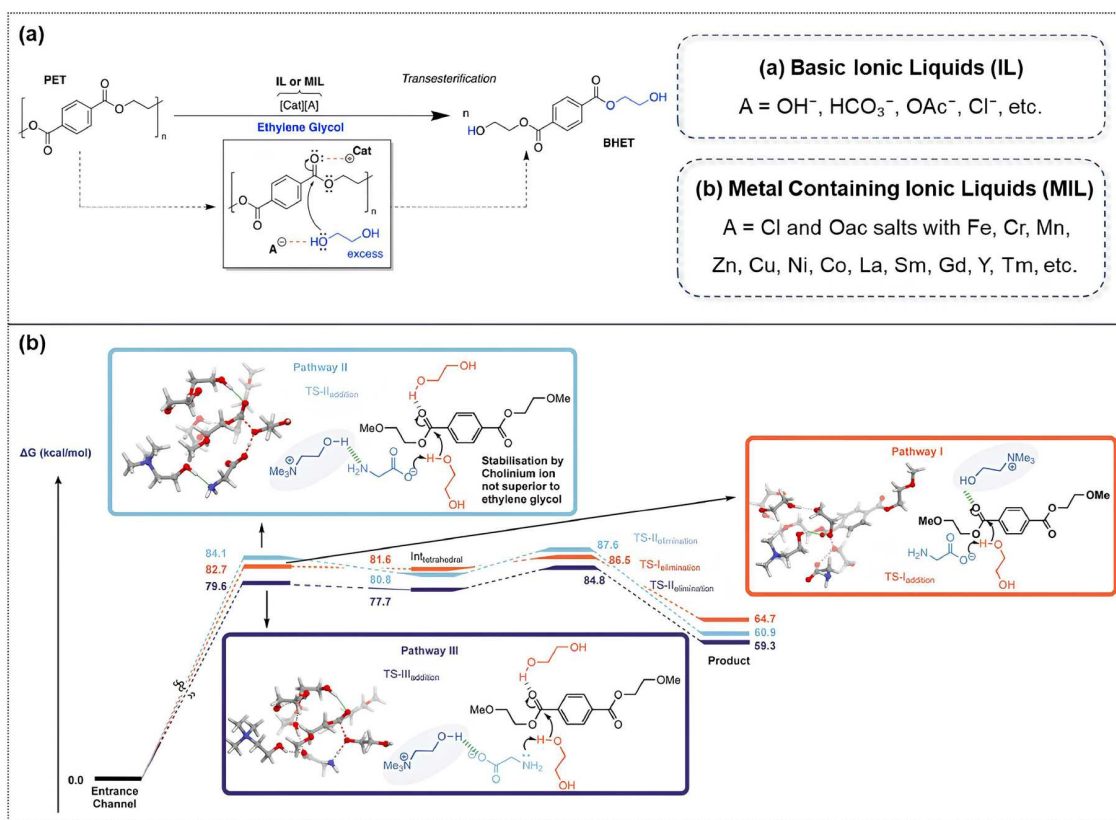


图3 (网络版彩色)离子液体降解PET机理。(a) 离子液体阴阳离子催化PET乙二醇醇解作用机理, 阳离子为咪唑类或季磷类^[30], (b) 离子液体[Ch][Gly]催化PET乙二醇醇解自由能变化图: 路径 I(橙色)、路径 II(浅蓝色), 其中胆碱阳离子上的羟基作为碱, 以及路径 III(深蓝色), 其中与甘氨酸离子相关的胺作为碱^[33]

Figure 3 (Color online) PET glycolysis mechanism mediated by ionic liquids. (a) Proposed role for the cation [Cat]⁺ and anion ([A]⁻) in the glycolysis of PET. [Cat]⁺ could be imidazolium, phosphonium, etc.^[30]. (b) Free energy profile of PET glycolysis for pathway I (orange), pathway II (light blue) in which OH of cholinium ion acts as a base, and pathway III, in which amine associated with the glycinate ion acts as a base (dark blue)^[33]

[P₄₄₄₄][Br]为溶剂, 通过调控反应条件, 如酸性助催化剂、反应温度、时间等, 可通过一锅法转化PLA, 以50%的收率生产丙烯酸(AA)或丙交酯(LAC)。刘志敏等人^[41]设计合成了离子液体[N₄₄₄₄][Lac], 高效催化苯胺对聚乳酸的胺解反应, 生成芳基乳酸酰胺化合物(表2)。在水存在条件下, 水可以抑制乳酸阴离子之间形成强氢键, 从而增强其与其他氢键供体和/或受体形成氢键的能力。水结合乳酸阴离子作为氢键供体, 可通过与PLA中羰基氧原子形成氢键, 有效激活聚酯中的羰基碳原子; 同时, 作为氢键受体, 可以通过与胺的氮原子形成氢键, 增强苯胺中氮原子的亲核性。苯胺中氮原子对聚合物羰基碳原子的亲核攻击实现了聚合物中C—O键的断裂, 并在目标产物中形成C—N键。此外, 此离子液体也可催化芳香胺对聚碳酸酯的胺解反应, 生成BPA和对称芳基脲化合物。

负载型离子液体催化剂由于其易分离性也被用于PLA降解。Srivastava等人^[42]将离子液体负载于SBA-15介孔分子筛, 用于催化PLA甲醇醇解。其中所制备的碱性的离子液体SBA-15-Pr-MIM-OH表现出最佳催化性能, 在120°C, 4 h下可以实现>98%的乳酸甲酯产率。PLA与PET的降解机理类似, 通过离子液体阴离子与甲醇分子的氢键相互作用, 产生甲氧基负离子对PLA中酯键的断裂至关重要(图4)。

4 离子液体介导的含C—O键聚碳酸酯(PC)塑料降解

PC是一种性能优越的热塑性工程塑料。当前, 全球PC年消耗量已超过460万吨。Liu等人^[43]将离子液体[Bmim]Cl、[Bymim]Cl、[Omim]Cl、[Emim]Br、[Amim]Cl、[CEmim]Cl、[Epydin]Br、[Bmim][BF₄]

表 2 文献报道离子液体介导的聚乳酸降解
Table 2 Ionic liquids-mediated PLA depolymerization

离子液体	IL/PLA质量比	反应条件	产物	收率(%)	文献
[Bmim][OAc]	0.02/1	115°C, 3 h	乳酸甲酯	92.0	[34]
[Bmim][HSO ₄]	0.02/1	115°C, 3 h	乳酸甲酯	87.9	[34]
[Bmim]Cl	0.02/1	115°C, 3 h	乳酸甲酯	0.0	[34]
[Bmim][PF ₆]	0.02/1	115°C, 3 h	乳酸甲酯	0.0	[34]
[Bmim][OAc]	0.5/1	130°C, 2 h	乳酸钙	76.1	[35]
[HSO ₃ -pmim][HSO ₄]	0.5/1	130°C, 2 h	乳酸钙	85.2(转化率)	[35]
[HDBU][AA]	0.05/1	100°C, 5 h	乳酸甲酯	91.0	[37]
[HDBU][PA]	0.05/1	100°C, 5 h	乳酸甲酯	87.0	[37]
[HDBU][LA]	0.05/1	100°C, 5 h	乳酸甲酯	82.0	[37]
[Bmim][FeCl ₄]	0.0025/1	120°C, 3 h	乳酸甲酯	94.6	[38]
[Bmim][OAc]-Zn(OAc) ₂	0.01/1	110°C, 2 h	乳酸甲酯	92.0	[39]
[P ₄₄₄₄]Br	3 eq. IL	200°C, 2 h	丙交酯	50.0	[40]
[N ₄₄₄₄][Lac]	0.2/1 摩尔比	120°C, 12 h	芳基乳酸胺	81.0	[41]
SBA-15-Pr-MIM-OH	0.03/1	120°C, 4 h	乳酸甲酯	99.0	[42]
SBA-15-Pr-MIM-HCO ₃	0.03/1	120°C, 4 h	乳酸甲酯	92.4	[42]
SBA-15-Pr-DMAP-OH	0.03/1	120°C, 4 h	乳酸甲酯	86.8	[42]
SBA-15-Pr-DABCO-OH	0.03/1	120°C, 4 h	乳酸甲酯	88.5	[42]

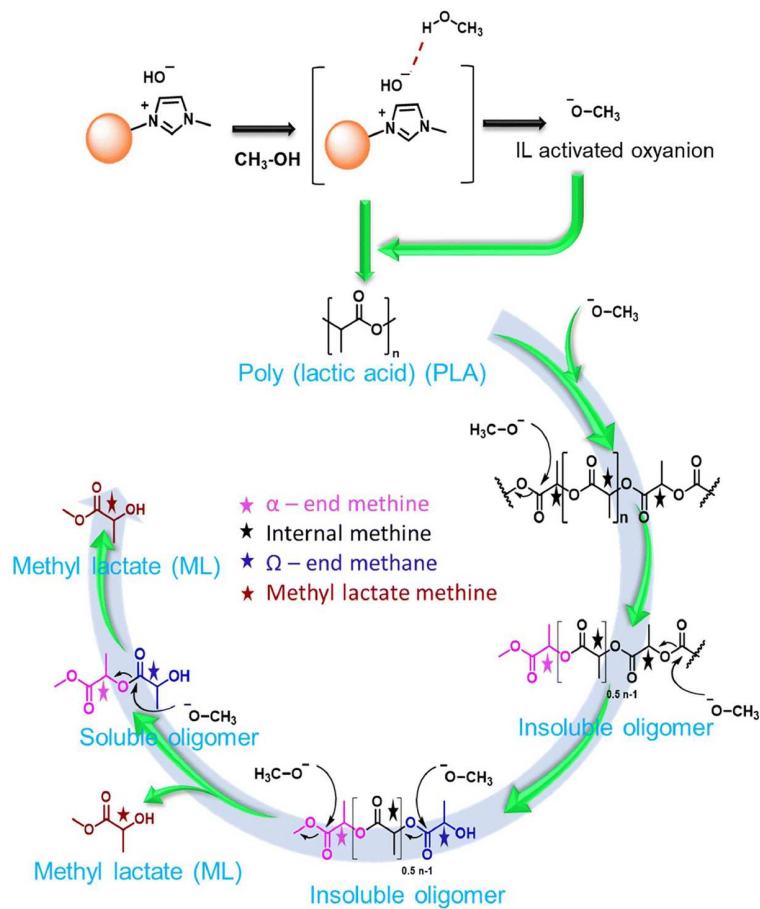


图 4 (网络版彩色)碱性功能离子液体负载的SBA-15分子筛催化PLA降解反应路径^[42]
Figure 4 (Color online) Reaction pathway for depolymerization of PLA catalyzed by basic ionic liquid-functionalized SBA-15^[42]

[Omim][PF₆]用于PC甲醇醇解反应, 在[Bmim]Cl中PC降解为单体双酚A(BPA)和碳酸二甲酯(DMC), 105°C, 2.5 h可实现PC完全转化, BPA和DMC的收率均超过95%. 进一步研究发现, PC在[Bmim][OAc]中可在更温和的条件下实现醇解^[44]. 在90°C, 2.5 h条件下, 即可实现>95%的BPA产率. 动力学研究表明, PC在[Bmim][OAc]中的甲醇醇解反应为一级反应, 活化能为167 kJ/mol. 将[Bmim][OAc]用于PC水解反应^[45], 在140°C, 3 h, 可实现>96% BPA收率. 反应为一级动力学反应, 活化能为228 kJ/mol. D'Anna等人^[46]使用离子液体[Ch]₃[PO₄], 在超声辅助30°C下反应50 min, 即可实现93%的PC转化及68%的BPA产率. DBU作为有机强碱可用于催化PC的高效醇解, 但存在不易回收及气味难闻等问题. 基于此, Liu等人开发了离子液体[HDBU][LAc]^[47]、[HDBU][Im]^[48]用于PC的醇解反应. 结果显

示, 使用[HDBU][LAc]在120°C, 1 h的条件下可以将BPA的收率提高至99%. 将阴离子替换为[Im]⁻, 得到的离子液体[HDBU][Im]在70°C, 2 h的条件下可以实现96%的BPA收率. 其催化机理如图5所示. PC首先在含[HDBU][Im]的反应介质中部分溶解或溶胀, 而醇通过与[HDBU][Im]形成氢键得到活化. 在此过程中, 阳离子[HDBU]⁺与PC中的羰基氧发生静电相互作用, 通过电子转移形成羰基碳正离子. 随后, 被活化的醇对羰基碳正离子进行亲核攻击, 导致PC长链分子的断裂或降解为较小的低聚物. 类似地, 这些低聚物进一步被活化的醇攻击, 从而生成BPA单体.

含金属离子液体[Bmim]Cl-*x*FeCl₃ (摩尔分数*x*=2) 也被报道催化PC甲醇醇解反应^[49]. 无额外溶剂参与的温和条件下, 可获得97.2% BPA, 该反应为一级反应, 活化能为98.9 kJ mol⁻¹, 低于使用无金属离子液体

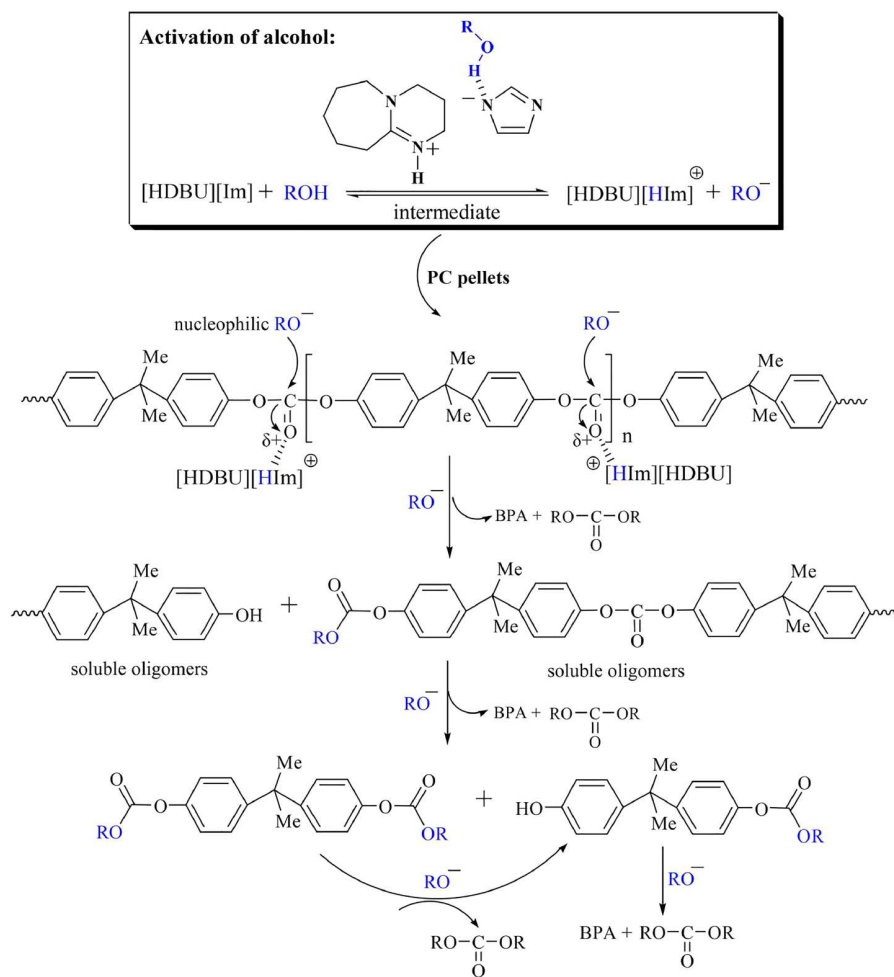


图5 (网络版彩色)以[HDBU][Im]为催化剂的聚碳酸酯醇解机制^[48]

Figure 5 (Color online) Proposed mechanism for alcoholysis of PC by [HDBU][Im]^[48]

[Bmim][OAc]的活化能。Nacci等人^[50]结合四烷基铵离子液体的亲核/稳定能力与ZnO的路易斯酸性,利用双功能[N₄₄₄₄][Cl]/ZnO-NPs催化PC降解。四烷基铵盐离子液体能够稳定纳米颗粒防止其聚集,延长催化剂的寿命并易于回收。此外,由于阳离子N上的正电荷被屏蔽,四烷基铵盐的阴离子可作为良好的亲核体,其作用于PC醇解的机制如图6所示。催化效率与阴离子接受丙二醇氢键能力有关。氢键碱性可通过Kamlet-Taft参数定量表示,不同阴离子Kamlet-Taft参数如图6所示。离子液体的催化效率与阴离子氢键碱性的大小保持一致。因此含有[OAc]⁻与Cl⁻的离子液体能够催化降解PC获得更高单体产率。ZnO的引入则提供路易斯酸性,增加PC羰基碳亲电性。这种ZnO-NPs/[N₄₄₄₄][Cl]双功能酸/碱

催化剂对多种亲核试剂具有广泛适用性,包括水、醇类、胺类、多元醇、氨基醇和多胺类等,能够催化PC醇解、水解、胺解得到BPA单体。

开发对多种聚酯类塑料具有催化降解性能的离子液体对聚酯类塑料的化学回收具有重要意义。刘志敏等人^[51]提出了一种利用含卤素阴离子的离子液体通过破坏聚酯中的C_{alkoxy}-O键将其回收为羧酸和烃类的通用策略。研究发现含卤素阴离子的离子液体可以通过卤素阴离子的亲核取代作用断裂聚酯中的C_{alkoxy}-O键,结合Pd/C催化加氢,1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓溴化物[BMMIm]Br能够实现多种聚酯(包括芳香族和脂肪族聚酯、共聚酯和聚酯混合物)解构为相应的羧酸和烷烃(图7);同时,四丁基磷鎓溴化物[P₄₄₄₄][Br]在无氢和无

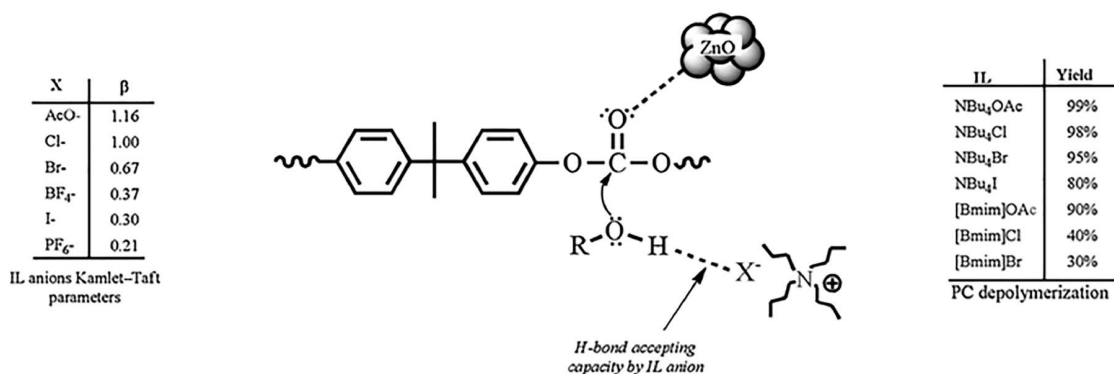


图6 纳米ZnO和[N₄₄₄₄][Cl]作为双功能酸/碱催化剂的协同效应以及离子液体催化PC醇解性能与阴离子的氢键接受能力(Kamlet-Taft参数)的相关性^[50]

Figure 6 Synergy of nanostructured ZnO and [N₄₄₄₄][Cl] as a bifunctional acid/base catalyst; IL performance linked to anion H-bond acceptance (Kamlet-Taft parameters)^[50]

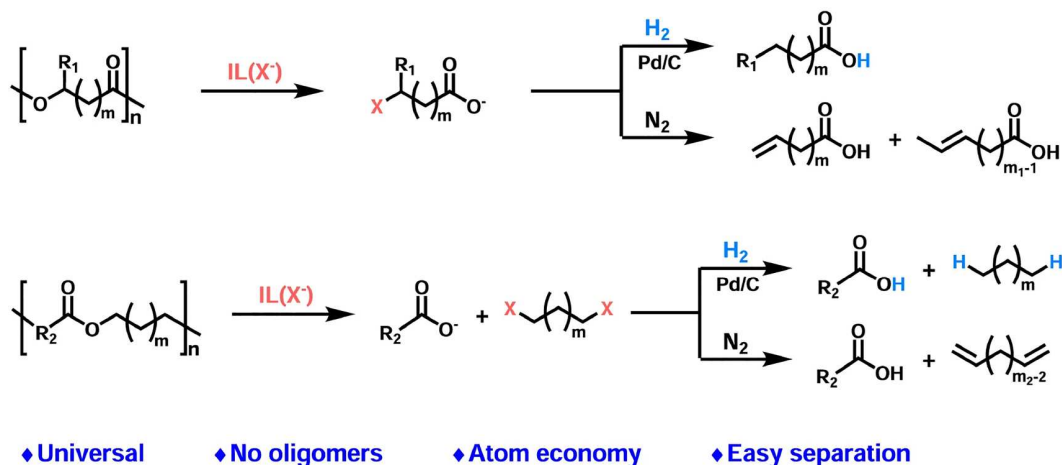


图7 (网络版彩色)离子液体作为催化剂将聚酯塑料回收为羧酸和烃类。R₁=H或CH₃, R₂=芳基或烷基, X=卤素, m≥0, m₁≥1, m₂≥2^[51]

Figure 7 (Color online) A general strategy for recycling polyesters into carboxylic acids and hydrocarbons with IL as catalyst, R₁=H or CH₃, R₂= aryl or alkyl groups, X = halogen, m≥0, m₁≥1, m₂≥2^[51]

金属条件下也可以直接将含有 β -H的聚酯降解为羧酸和烯烃. 表S1汇总了文献报道的用于PC解聚的常见离子液体.

目前针对使用离子液体介导PC化学回收已经取得一定进展, 能够得到普遍较高的单体BPA产率(>95%). 然而, 所使用的离子液体大部分为含卤素离子液体, 其在使用过程中的稳定性、设备腐蚀性、环境毒性等问题有待进一步解决.

5 离子液体介导的含C-C键聚烯烃塑料降解

以聚乙烯和聚丙烯为主的聚烯烃塑料占到塑料全球产量的一半以上. 2000年, Seddon等人^[52]首次报道了离子液体[Emim]Cl-AlCl₃催化裂解聚乙烯生产轻烷烃. 以HDPE为例, 120°C下添加酸性助催化剂(如[Emim][HCl₂]或浓硫酸)在离子液体[Emim]Cl-AlCl₃中反应

72 h, 可以产生95%的轻质烷烃(表3). 此方法与传统的高温裂解方法相比, 具有更高的选择性和转化效率, 产品主要为C₃~C₅烷烃(如异丁烷)和支链环烷烃, 易于分离. Lercher等人^[53]通过在高度离子化的反应环境中串联吸热的裂解和放热的烷基化反应, 降低了聚合物降解的活化能, 从而在低于100°C的温度下将聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)完全转化为液态异构烷烃(C₆~C₁₀). 该方法利用了氯铝酸盐离子液体中生成的Lewis酸性物质的催化作用, 使聚烯烃在较低温度下高效裂解并与轻质异构烷烃(如异丁烷和异戊烷)发生烷基化反应(图8).

实验表明, 在70°C下, 低密度聚乙烯(LDPE)和异戊烷在*N*-丁基吡啶氯化铝离子液体([C4Py]Cl-AlCl₃)和少量叔丁基氯(TBC)的作用下, 可实现完全转化, 产物为高质量的液态烷烃. 这一过程不仅简化了产物分离, 而且在较低温度下实现了高效聚合物转化, 为废旧聚烯

表 3 文献报道离子液体介导的聚烯烃降解

Table 3 Ionic liquids-mediated polyolefin depolymerization

离子液体 (<i>x</i> 为摩尔分数)	反应条件	产物	收率(%)	文献
[Emim]Cl- <i>x</i> AlCl ₃ , <i>x</i> =0.67	120°C, 72 h 助催化剂 1 mol% [Emim][HCl ₂]	轻质烷烃	95.0	[52]
[Emim]Cl- <i>x</i> AlCl ₃ , <i>x</i> =0.67	200°C, 72 h 助催化剂 1 mol% [Emim][HCl ₂]	轻质烷烃	90.0	[52]
[Emim]Cl- <i>x</i> AlCl ₃ , <i>x</i> =0.67	120°C, 72 h 助催化剂 1 mol% [Emim][HCl ₂]	轻质烷烃	68.0	[52]
[C4py]Cl- <i>x</i> AlCl ₃ , <i>x</i> =0.67	120°C, 72 h 助催化剂 1 mol% [Emim][HCl ₂]	轻质烷烃	62.0	[52]
[Emim]Cl- <i>x</i> AlCl ₃ , <i>x</i> =0.67	120°C, 72 h 助催化剂 1 mol% [Emim][HCl ₂]	轻质烷烃	60.0	[52]
[Emim]Cl- <i>x</i> AlCl ₃ , <i>x</i> =0.67	200°C, 48 h 助催化剂 2 mol% 浓硫酸	轻质烷烃	85.0	[52]
[C4Py]Cl- <i>x</i> AlCl ₃ , <i>x</i> =0.67	2 MPa N ₂ , 70°C, 2 h, 助剂氯代叔丁烷	烷烃(C ₇ ~C ₃₆)	100.0 转化率	[53]

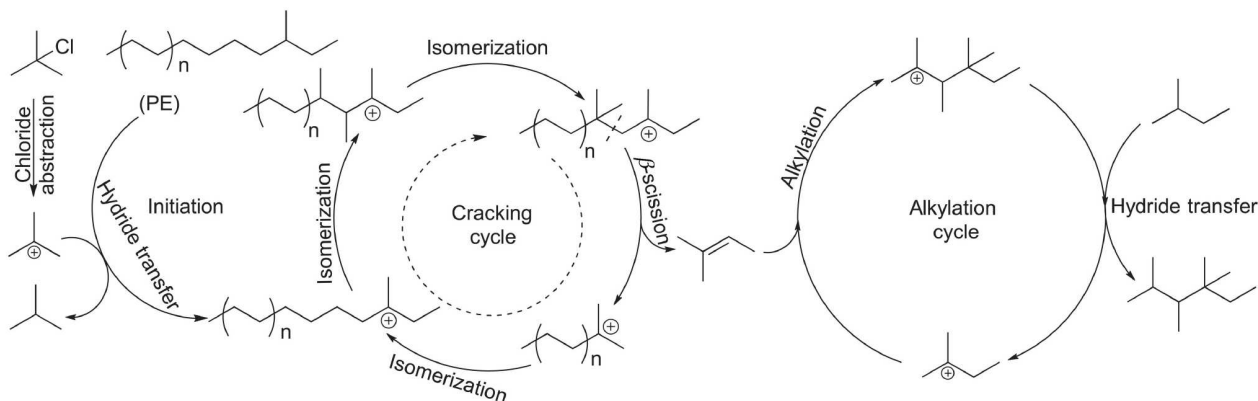


图 8 离子液体[Emim]Cl-AlCl₃体系中聚烯烃裂解串联烷基化过程的反应机制^[53]

Figure 8 Proposed reaction mechanism for the tandem cracking alkylation process of a polyolefin with iCS^[53]

烃的催化升级提供了新的可能性. 总体而言, 氯铝酸型离子液体在聚烯烃裂解方面具有突出优势, 可以显著降低裂解反应苛刻条件. 但应用面临设备腐蚀、水分敏感和高成本等问题, 氯铝酸型离子液体的再生问题也有待进一步研究.

由于氯的干扰, 含氯聚烯烃塑料聚氯乙烯PVC的塑料化学回收尤其具有挑战性, 因为氯可能在塑料降解过程中释放并使催化剂失活. 马丁/王蒙等人^[54]报道了一种离子液体催化体系, 实现了将具有类似密度PVC和PET混合废塑料的共同升级转化. 这一研究中, 将PVC脱氯产生HCl储存在离子液体中用于PET的降解反应, 实现了PVC废塑料中氯资源的高效利用, 同时将PET降解高收率制得二氯乙烷和对苯二甲酸这两种重要化工原料, 反应路径如图9所示. 在此项研究中, 作者利用离子液体作为催化剂和反应介质催化PVC脱氯过程并储存产生的氯化氢用于催化断裂PET中的C_{alkyl}-O键, 发现四丁基氯化磷[P₄₄₄₄]Cl离子液体具有优良的脱氯性能和氯化氢容量. 在230°C实现了离子液体中PET和PVC的共同转化, 结果表明PET转化为TPA和二

氯乙烷, 芳烃收率98%, C₂产物收率90%. 添加ZnCl₂作为路易斯酸可进一步加速PET的降解速率. 离子液体在温和PVC脱氯方面具有显著优势, 利用脱除的HCl/Cl⁻原位催化聚酯类塑料的降解, 为混合废塑料化学回收提供了新的思路.

6 总结与展望

离子液体作为新型溶剂和催化剂, 因其独特的化学性质和灵活的结构可设计性, 在废塑料化学降解中显示出越来越大的应用潜力. 本文总结了离子液体催化降解各类聚酯及聚烯烃塑料的最新研究进展. 利用离子液体对塑料较好的溶胀性能, 结合离子液体阴阳离子协同活化塑料以及提供Lewis或Brønsted酸性催化位点, 可实现对PA、PET、PC、PLA、PE、PVC等塑料的降解. 其中, 离子液体对含C-X键(X=O或N)塑料的溶剂解机理存在一定相似性, 一般通过离子液体阳离子与羰基氧发生氢键相互作用增强羰基碳的亲电性, 醇、水、胺等分子则与阴离子发生氢键相互作用, 增强其亲核性, 随后发生亲核反应, C-X键断裂, 通过对

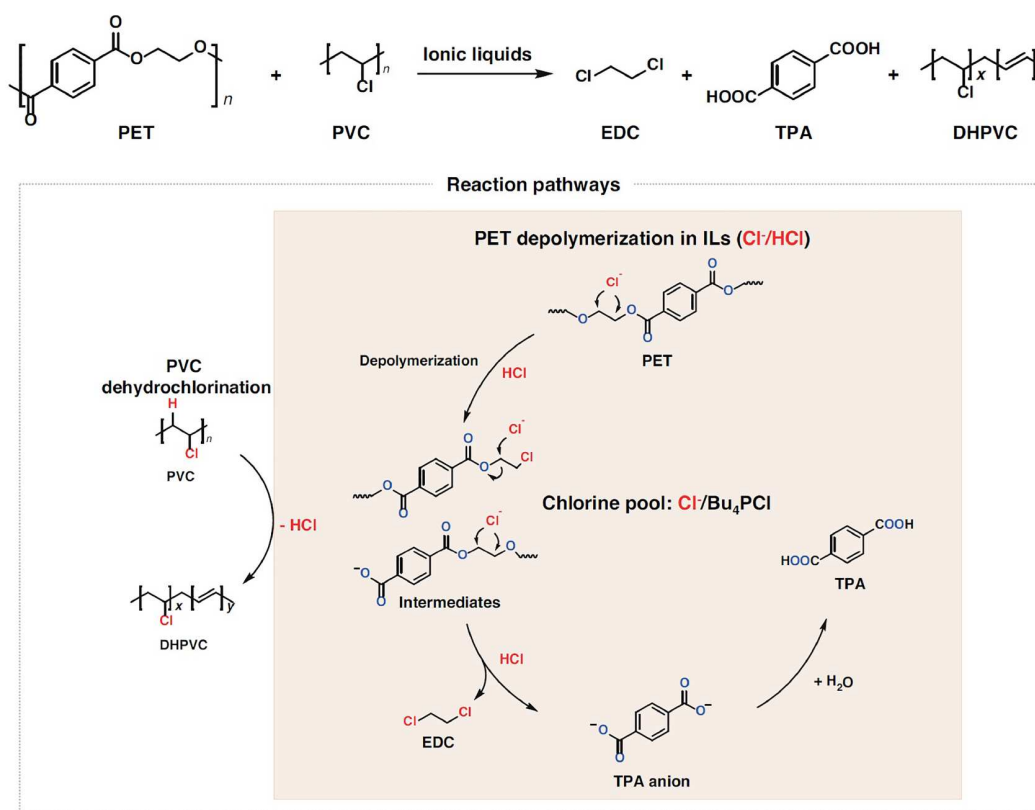


图9 (网络版彩色)离子液体中PVC和PET的共转化反应路径^[54]

Figure 9 (Color online) Reaction pathway for the co-upcycling of PVC and PET in ionic liquids^[54]

离子液体阴阳离子结构的调控可强化上述过程. 另一方面, 离子液体溶剂解废塑料是一个复杂的过程, 也是多种相互作用共同的结果, 既包含氢键、范德华力等相互作用引起的塑料溶胀又包含离子液体介导的催化过程. 一些离子液体对塑料的溶剂解过程中可观察到明显的溶胀效应, 如离子液体[Bmim]Cl对PET溶剂解过程以及[Emim]Cl-AlCl₃介导的聚烯烃裂解过程. 聚酯类塑料在阳离子为咪唑类的离子液体中溶解效果较好, 尤其是在阴离子结构为[OAc]⁻, Cl⁻等离子液体中发生溶解或明显溶胀. 然而, 目前离子液体对塑料溶胀机理的研究仍然欠缺. 总的来说, 目前报道的用于溶剂解塑料的离子液体多数为咪唑类、胆碱类、超强碱类及季铵/磷类阳离子, 阴离子多为卤素类、酸类(羧酸、硫酸、磷酸、氨基酸、氯铝酸). 适用于降解含C—O键的塑料的离子液体种类较多, 咪唑类、超强碱类、胆碱氨基酸类对PET、PLA以及PC均表现出良好的降解性能. 离子液体溶剂解PET(120~200°C)相较于PLA与PC(<130°C)的温度要高. 而对于含C—N键的聚酰胺塑料, 含疏水性 [TFSI]⁻与[BF₄]⁻阴离子的离子液体能实现较好的溶剂解效果, 但所需温度高(300°C). 而含氯铝酸阴离子的咪唑类离子液体则对聚烯烃类塑料的裂解较为有效.

与热解或催化热解等其他塑料回收方法相比, 离子液体介导的塑料降解可显著降低反应温度, 提高产物选择性. 尽管离子液体在各种废塑料化学回收中取得了显著进展, 但大规模工业应用仍面临诸多挑战. 未来仍有以下三个方面的关键问题需要解决. (1) 目前的研究主要针对单一目标性无污染塑料组分, 然而实际工农业产生的废塑料组分一般为混合状态, 且含无机盐、有机质、金属等杂质组分, N、Cl、S等杂原子含量较高. 基于现有的单一塑料降解, 应开发对多种类型聚烯烃与聚酯类塑料具有降解效果的离子液体体系,

实现对混合废塑料的高效化学回收. 此外, 还需研究各种杂质组分与杂原子对离子液体降解塑料效率与离子液体稳定性的影响, 开发高稳定性、抗杂质的离子液体塑料降解体系. (2) 根据塑料主要化学连接结构的区别(如C—N、C—O及C—C键), 采用原位观察与表征手段明确不同类型塑料在离子液体中的溶解与降解过程, 包括聚合物链溶胀、断裂与重组的分子机制. 研究离子液体与塑料中各种添加剂的相互作用, 明确它们在离子液体塑料降解体系中对塑料降解效率的影响. 此外, 建立详细的动力学模型, 以揭示反应过程中温度、压力等条件对降解速率的影响. 基于对反应机理的认识, 结合人工智能筛选与开发新型环保廉价离子液体(无金属或低含量金属), 通过分子设计提高其对塑料的降解效率与选择性, 降低离子液体用量, 以适应对各种塑料的降解需求. (3) 大部分的报道集中于将离子液体用于含C—O键的聚酯类塑料的降解为单体, 除提高离子液体对塑料催化效率外, 对于聚酯类塑料, 单体的纯化与分离是产业放大过程中亟须解决的另一问题, 目前采用的方法有重结晶法、萃取法、加入反相溶剂析出产物过滤等, 面临能耗过大问题. 在大规模使用过程中, 离子液体将不可避免地降解产物中发生残留, 离子液体(或离子液体降解产物)对后续产物的使用是否有影响有待进一步进行研究. 去除杂原子并提高降解产生的单体纯度, 以满足如聚酯级产品的标准, 是实现塑料化学升级循环的重要保障. 综上所述, 离子液体在废塑料化学回收中的应用前景广阔, 但仍需进一步深入研究和突破. 进而通过中小型试点项目, 进行经济核算与生命周期评价, 验证离子液体技术在实际生产中的可行性和经济性, 逐步实现从实验室到工业生产的转化. 随着回收技术的发展和环保意识的增强, 离子液体有望在塑料回收领域发挥越来越重要的作用, 为解决全球塑料污染问题贡献力量.

参考文献

- 1 Geyer R, Jambeck J R, Law K L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci Adv*, 2017, 3: e1700782
- 2 Schyns Z O G, Shaver M P. Mechanical recycling of packaging plastics: A review. *Macromol Rapid Commun*, 2021, 42: 2000415
- 3 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
- 4 Borkar S S, Helmer R, Mahnaz F, et al. Enabling resource circularity through thermo-catalytic and solvent-based conversion of waste plastics. *Chem Catal*, 2022, 2: 3320–3356
- 5 Zheng X, Zhang R, Fang P, et al. Advances in ionic liquid-catalyzed poly(ethylene terephthalate) degradation. *Sci Sin-Chim*, 2021, 51: 1330–1342
- 6 Yuan Y F, Zhang J M, Zhang B Q, et al. Polymer solubility in ionic liquids: Dominated by hydrogen bonding. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23:

21893–21900

- 7 Mohan M, Keasling J D, Simmons B A, et al. *In silico* COSMO-RS predictive screening of ionic liquids for the dissolution of plastic. *Green Chem*, 2022, 24: 4140–4152
- 8 Zunita M, Winoto H P, Fauzan M F K, et al. Recent advances in plastics waste degradation using ionic liquid-based process. *Polym Degradation Stability*, 2023, 211: 110320
- 9 Christoff-Tempesta T, Epps Iii T H. Ionic-liquid-mediated deconstruction of polymers for advanced recycling and upcycling. *ACS Macro Lett*, 2023, 12: 1058–1070
- 10 Kamimura A, Yamamoto S. An efficient method to depolymerize polyamide plastics: A new use of ionic liquids. *Org Lett*, 2007, 9: 2533–2535
- 11 Kamimura A, Yamamoto S. A novel depolymerization of nylons in ionic liquids. *Polym Adv Techs*, 2008, 19: 1391–1395
- 12 Kamimura A, Shiramatsu Y, Kawamoto T. Depolymerization of polyamide 6 in hydrophilic ionic liquids. *Green Energy Environ*, 2019, 4: 166–170
- 13 Ruan R, Chen J, Xu T. Depolymerization reaction of Nylon 6 in ionic liquid and water mixed system (in Chinese). *Polym Mater Sci Eng*, 2012, 28: 28–31 [阮如意, 陈晋阳, 徐天娇. 离子液体与水的混合体系中尼龙6的解聚反应. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28: 28–31]
- 14 Wang H, Li Z, Liu Y, et al. Degradation of poly(ethylene terephthalate) using ionic liquids. *Green Chem*, 2009, 11: 1568–1575
- 15 Wang H, Liu Y, Li Z, et al. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by ionic liquids. *Eur Polym J*, 2009, 45: 1535–1544
- 16 Liu F, Cui X, Yu S, et al. Hydrolysis reaction of poly(ethylene terephthalate) using ionic liquids as solvent and catalyst. *J Appl Polym Sci*, 2009, 114: 3561–3565
- 17 Zhang R, Zheng X, Yao X, et al. Light-colored rPET obtained by nonmetallic TPA-based ionic liquids efficiently recycle waste PET. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62: 11851–11861
- 18 Zhang R, Zheng X, Cheng X, et al. Degradation of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by nonmetallic dibasic ionic liquids under UV radiation. *Materials*, 2024, 17: 1583
- 19 Sun J, Liu D, Young R P, et al. Solubilization and upgrading of high polyethylene terephthalate loadings in a low-costing bifunctional ionic liquid. *ChemSusChem*, 2018, 11: 781–792
- 20 Marullo S, Rizzo C, Dintcheva N T, et al. Amino acid-based cholinium ionic liquids as sustainable catalysts for PET depolymerization. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9: 15157–15165
- 21 Wang H, Yan R, Li Z, et al. Fe-containing magnetic ionic liquid as an effective catalyst for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate). *Catal Commun*, 2010, 11: 763–767
- 22 Wang Q, Geng Y, Lu X, et al. First-row transition metal-containing ionic liquids as highly active catalysts for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET). *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 3: 340–348
- 23 Cot S, Leu M K, Kalamiotis A, et al. An oxalate-bridged binuclear iron(III) ionic liquid for the highly efficient glycolysis of polyethylene terephthalate under microwave irradiation. *ChemPlusChem*, 2019, 84: 786–793
- 24 Liao Z, Duan Y, Guo L, et al. Preparation of a heteropoly acid ionic liquid and its application in the catalytic degradation of bottle-grade PET. *New J Chem*, 2023, 47: 4337–4345
- 25 Al-Sabagh A M, Yehia F Z, Eshaq G, et al. Ionic liquid-coordinated ferrous acetate complex immobilized on bentonite as a novel separable catalyst for PET glycolysis. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 12474–12481
- 26 Mohammadi S, Enayati M. Magnetic ionic liquid catalyst functionalized with antimony (III) bromide for effective glycolysis of polyethylene terephthalate. *Waste Manage*, 2023, 170: 308–316
- 27 Cano I, Martin C, Fernandes J A, et al. Paramagnetic ionic liquid-coated SiO₂@Fe₃O₄ nanoparticles—The next generation of magnetically recoverable nanocatalysts applied in the glycolysis of PET. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 260: 118110
- 28 Jiang Z, Yan D, Xin J, et al. Poly(ionic liquids) as efficient and recyclable catalysts for methanolysis of PET. *Polym Degradation Stability*, 2022, 199: 109905
- 29 Wang T, Shen C, Yu G, et al. Metal ions immobilized on polymer ionic liquid as novel efficient and facile recycled catalyst for glycolysis of PET. *Polym Degradation Stability*, 2021, 194: 109751
- 30 Bush N G, Dinh C H, Catterton C L, et al. Understanding the important variables to optimize glycolysis of polyethylene terephthalate with lanthanide-containing ionic liquids. *RSC Sustain*, 2023, 1: 938–947
- 31 Ju Z, Xiao W, Lu X, et al. Theoretical studies on glycolysis of poly(ethylene terephthalate) in ionic liquids. *RSC Adv*, 2018, 8: 8209–8219
- 32 Zheng W, Liu C, Wei X, et al. Molecular-level swelling behaviors of poly(ethylene terephthalate) glycolysis using ionic liquids as catalyst. *Chem Eng Sci*, 2023, 267: 118329
- 33 Bura D, Pedrini L, Trujillo C, et al. Cholinium-based ionic liquid catalysts for polyethylene terephthalate glycolysis: Understanding the role of solvent and a reappraisal of the cation contribution. *RSC Sustain*, 2023, 1: 2197–2201
- 34 Song X, Zhang X, Wang H, et al. Methanolysis of poly(lactic acid) (PLA) catalyzed by ionic liquids. *Polym Degradation Stability*, 2013, 98: 2760–2764

- 35 Song X, Wang H, Yang X, et al. Hydrolysis of poly(lactic acid) into calcium lactate using ionic liquid [Bmim][OAc] for chemical recycling. *Polym Degradation Stability*, 2014, 110: 65–70
- 36 Li X Y, Zhou Q, Yang K K, et al. Degradation of polylactide using basic ionic liquid imidazolium acetates. *Chem Papers*, 2014, 68: 1375–1380
- 37 Liu F, Guo J, Zhao P, et al. Facile synthesis of DBU-based protic ionic liquid for efficient alcoholysis of waste poly(lactic acid) to lactate esters. *Polym Degradation Stability*, 2019, 167: 124–129
- 38 Liu H, Zhao R, Song X, et al. Lewis acidic ionic liquid [Bmim]FeCl₄ as a high efficient catalyst for methanolysis of poly (lactic acid). *Catal Lett*, 2017, 147: 2298–2305
- 39 Song X, Bian Z, Hui Y, et al. Zn-acetate-containing ionic liquid as highly active catalyst for fast and mild methanolysis of poly(lactic acid). *Polym Degradation Stability*, 2019, 168: 108937
- 40 Janssens K, Stuyck W, Stiers K, et al. Recycling post-consumer PLA into acrylic acid or lactide using phosphonium ionic liquids. *RSC Sustain*, 2023, 1: 83–89
- 41 Wu F, Wang Y, Zhao Y, et al. Lactate anion catalyzes aminolysis of polyesters with anilines. *Sci Adv*, 2023, 9: eade7971
- 42 Manal A K, Saini G, Srivastava R. Solvent-free chemical upcycling of poly(bisphenol A carbonate) and poly(lactic acid) plastic waste using SBA-15-functionalized basic ionic liquids. *Green Chem*, 2024, 26: 3814–3831
- 43 Liu F, Li Z, Yu S, et al. Environmentally benign methanolysis of polycarbonate to recover bisphenol A and dimethyl carbonate in ionic liquids. *J Hazard Mater*, 2010, 174: 872–875
- 44 Liu F, Li L, Yu S, et al. Methanolysis of polycarbonate catalysed by ionic liquid [Bmim][Ac]. *J Hazard Mater*, 2011, 189: 249–254
- 45 Song X, Liu F, Li L, et al. Hydrolysis of polycarbonate catalyzed by ionic liquid [Bmim][Ac]. *J Hazard Mater*, 2013, 244–245: 204–208
- 46 D’Anna F, Sbacchi M, Infurna G, et al. Boosting the methanolysis of polycarbonate by the synergy between ultrasound irradiation and task specific ionic liquids. *Green Chem*, 2021, 23: 9957–9967
- 47 Liu M, Guo J, Gu Y, et al. Pushing the limits in alcoholysis of waste polycarbonate with DBU-based ionic liquids under metal- and solvent-free conditions. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 13114–13121
- 48 Liu M, Guo J, Gu Y, et al. Versatile imidazole-anion-derived ionic liquids with unparalleled activity for alcoholysis of polyester wastes under mild and green conditions. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 15127–15134
- 49 Guo J, Liu M, Gu Y, et al. Efficient alcoholysis of polycarbonate catalyzed by recyclable Lewis acidic ionic liquids. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 10915–10921
- 50 Iannone F, Casiello M, Monopoli A, et al. Ionic liquids/ZnO nanoparticles as recyclable catalyst for polycarbonate depolymerization. *J Mol Catal A-Chem*, 2017, 426: 107–116
- 51 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
- 52 Adams C J, Earle M J, Seddon K R. Catalytic cracking reactions of polyethylene to light alkanes. *Green Chem*, 2000, 2: 21–24
- 53 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
- 54 Cao R, Zhang M Q, Jiao Y, et al. Co-upcycling of polyvinyl chloride and polyesters. *Nat Sustain*, 2023, 6: 1685–1692

补充材料

表S1 文献报道离子液体介导的聚碳酸酯降解

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “离子液体介导的废塑料化学回收研究进展及趋势”

Research progress on chemical recycling of waste plastics mediated by ionic liquids

Zhenlei Zhang¹, Jiazhen Ai¹, Guojing Shi¹ & Xiangping Zhang^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China

² Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

* Corresponding author, E-mail: xpzhang@ipe.ac.cn

The ever-growing production and consumption of plastics have led to significant challenges in waste management and recycling. Plastics, primarily synthesized from small monomers through polymerization or condensation reactions, are integral to modern society due to their durability, design flexibility, and cost-effectiveness. However, the recycling rate of plastics remains low, around 10%, due to complex recycling processes and poor degradability, leading to substantial resource wastage and environmental pollution. The growing global focus on CO₂ emission reduction and the promotion of a circular economy has elevated plastic recycling to a pivotal area of research. This shift offers significant economic advantages, mitigates environmental pollution, and preserves petroleum resources.

Chemical recycling processes break down polymer chains into monomers or other valuable chemicals, complementing physical recycling methods that struggle with low-value waste plastics such as cross-linked polymers and thermoplastic elastomers. Chemical recycling presents a viable solution for transforming waste plastics into valuable products, both economically and environmentally. By employing methods such as pyrolysis, reforming, gasification, and chemolysis, it is possible to extract monomers, high-energy liquid oils, various carbon materials, hydrogen, syngas, and other valuable chemicals from various plastic waste. These processes typically necessitate high temperatures due to the inherent chemical stability of plastics. Among various chemical recycling methodologies, solvolysis—which encompasses hydrolysis, alcoholysis, and ammonolysis—demonstrates superior selectivity by effectively targeting specific bonds within polymer structures, including ether, ester, amide, and even the more robust C–C bonds. This process is particularly suitable for condensation polymers such as PET, PC, and PLA, and it represents a form of closed-loop recycling. In addition, solvolysis requires significantly lower temperatures compared to plastic depolymerization methods like pyrolysis, which generally demand temperatures exceeding 400°C.

ILs, composed of cations and anions with designable structure, exhibit unique properties such as high hydrogen bond disrupting ability, good solubility for natural and synthetic polymers, low vapor pressure, non-flammability, and high chemical stability, making them ideal for plastic solvolysis. The structural tunability of ionic liquids (ILs) allows for precise modulation of their physical and chemical properties, thereby enhancing their capacity to dissolve and depolymerize polymers effectively. Additionally, the incorporation of Lewis or Brønsted acidic sites within ILs can facilitate the depolymerization of plastics under milder reaction conditions. Furthermore, immobilizing ionic liquids on heterogeneous supports presents a promising strategy to improve their practical applicability and broaden their use in large-scale processes.

This review consolidates recent advancements in the chemical recycling of plastics mediated by ILs, emphasizing their role in the depolymerization of common plastics such as polyamide (PA), polyethylene terephthalate (PET), polycarbonate (PC), polylactic acid (PLA), polyethylene (PE), and polyvinyl chloride (PVC). ILs have shown considerable promise due to their ability to swell plastics effectively, allowing coordinated activation through cation-anion interactions that provide catalytic sites with Lewis or Brønsted acidity. The mechanisms underlying these processes often involve hydrogen bonding between IL cations and carbonyl oxygen in polymers, which enhances the electrophilicity of the carbonyl carbon. Concurrently, hydrogen bonding between nucleophilic agents (e.g., alcohols, water, amines) and IL anions boosts nucleophilicity, facilitating C–X (X = O or N) bond cleavage through nucleophilic substitution. While summarizing the advances achieved through the use of various ionic liquids for the solvolysis of plastics containing C–O, C–N, and C–C bonds, this review underscores the primary research gaps that require further investigation. It aims to provide valuable insights to guide the development of enhanced plastic upcycling techniques employing ionic liquids.

waste plastic, ionic liquids, chemical upcycling, solvolysis

doi: [10.1360/TB-2024-0971](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0971)