



化学氧化升级回收聚烯烃塑料研究进展及挑战

陈国利, 黄垒*

上海大学理学院纳米科学与技术研究中心, 上海 200444

* 联系人, E-mail: lei Huang@shu.edu.cn

2024-09-16 收稿, 2024-11-05 修回, 2024-12-03 接受, 2024-12-19 网络版发表

国家自然科学基金(22378256)资助

摘要 聚烯烃塑料因其性能优异且成本低廉在生产生活中被广泛应用, 预计到2050年, 聚烯烃产量将达到约8亿吨, 但大量聚烯烃塑料制品只经过一次或短期使用就被废弃成为垃圾, 给生态环境和人类健康带来了巨大威胁。传统填埋、焚烧和机械回收仍然会带来环境和资源浪费问题, 难以应对可持续发展的迫切需求。化学回收为解决塑料污染和推动碳资源循环提供了一条极具潜力的路径, 其中催化氧化升级回收方法可以在温和条件下将塑料转化为高附加值的含氧化学品, 如长链二元酸、小分子有机酸和酯等, 极具应用前景, 成为近期关注和研究的热点方向之一。本文将聚焦聚烯烃塑料的化学氧化升级回收包括热催化氧化、光催化氧化、光热催化和电催化氧化, 回顾其发展历程和最新进展, 讨论技术路线和对催化反应机理的认识, 最后评述当前氧化升级回收研究面临的挑战和发展方向, 希望为致力于塑料化学升级回收的同行提供一些有意义的参考。

关键词 塑料污染, 聚烯烃, 升级回收, 化学氧化法, 化学品

聚烯烃塑料是一类高分子聚合物材料, 常见的有聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)和聚苯乙烯(PS)等, 具有稳定耐用、价格低廉等优势, 在生产和生活中得到了广泛应用^[1-6]。预计到2050年, 聚烯烃产量将达到约8亿吨^[7-10]。由于聚烯烃塑料的物理化学性质稳定, 难以自然降解, 给生态环境和人类健康带来了巨大威胁^[11-23]。填埋和焚烧等处理方法容易带来微塑料泄漏和增加CO₂排放等问题, 有悖于“碳达峰”“碳中和”的方略和可持续发展理念^[24-28], 而传统机械回收塑料得到的是低价值产品。因此, 将废弃聚烯烃塑料升级回收转化为高价值化学品, 实现经济和碳循环, 具有重要意义^[29-35]。

聚烯烃塑料的升级回收技术近几年发展非常迅速。其中, 热解技术发展最早, 它可在高温高压下将塑料裂解成燃料、蜡、气体等物质^[36-42]。然而, 热解通常需要300℃以上的温度, 能耗高、过程复杂、产物附加值低,

限制了其发展^[43-45]。以催化裂解和催化加氢裂解等为代表的热催化技术则可以提升反应效率, 显著降低反应温度和时间, 得到小分子烃类化学物质等, 逐渐得到关注^[46-48]。此外, 光催化、光热催化、电催化等新兴升级回收方法也应运而生, 进一步丰富了化学回收的策略。

在众多化学升级回收技术中, 化学氧化法可利用空气等氧化剂, 通过热催化、光催化、光热催化或电催化等过程, 在较温和的反应条件下将聚烯烃塑料转化为聚合度较低的含氧高价值产物如长链二元酸、小分子有机酸和酯等化学品, 近期取得了重要进展(图1)^[49-51]。也有研究人员将聚烯烃塑料转化为精细化学品, 如黏合剂等, 其聚合度基本保持不变^[52]。本文关注于断链聚合度降低的反应过程, 聚焦聚烯烃的化学氧化, 回顾热催化氧化、光催化氧化、光热催化或电催化的最新进展, 讨论技术路线和可能的催化反应机理,

引用格式: 陈国利, 黄垒. 化学氧化升级回收聚烯烃塑料研究进展及挑战. 科学通报, 2025, 70: 2849-2861

Chen G, Huang L. Research progress and challenges in the upcycling of polyolefin plastics through chemical oxidation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 2849-2861, doi: 10.1360/TB-2024-0975

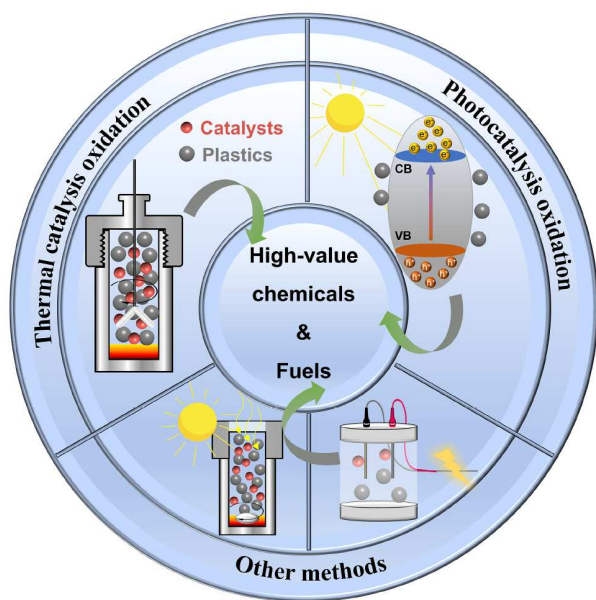


图1 化学氧化升级回收聚烯烃塑料方法概况

Figure 1 Overview of the chemical oxidation upcycling method for polyolefin plastics

最后总结当前塑料氧化升级回收研究面临的挑战和发展方向. 为了聚焦聚烯烃的化学氧化升级回收, 本综述不涵盖光辐射氧化和生物氧化, 也不包括微塑料的降解研究.

1 热催化氧化升级回收聚烯烃塑料进展

在自然界中, 塑料与空气的氧化过程持续发生, 这种老化现象会导致塑料发黄和变脆, 其原因是在老化氧化过程中会发生碳链断裂, 并引入含氧官能团. 对废弃聚烯烃塑料进行氧化处理最初的目的是减少环境中的固体塑料垃圾, 让其矿化而降解生成 CO_2 和 H_2O 以减少塑料污染^[53,54]. 近几年, 随着“双碳”目标和“碳循环”的提出, 将聚烯烃塑料化学氧化升级回收来制备有含氧官能团的高价值化学品成为研究的新热点, 并取得了重要进展(图2).

早在1998年(图3), Pifer等人^[55]使用 NO ($2.75 \times 10^5 \text{ Pa}$)和氧气 O_2 ($6.9 \times 10^5 \text{ Pa}$)作为氧化剂, 在 170°C 将PE、PP和PS进行氧化; 其中, PE主要氧化为琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸等化合物, PP主要氧化为乙酸, PS主要氧化为苯甲酸及硝基取代的苯甲酸, 为塑料的氧化升级回收提供了参考. 2017年, Bäckström等人^[56]使用硝酸(HNO_3)作为氧化剂, 在 180°C 条件下直接将低密度聚乙烯(LDPE)转化为短链二元酸, 总收率

达到71%. 在以上反应过程中, 反应温度等条件比热解和氢解更加温和, 但是, 氮氧化物和 HNO_3 的使用会带来新的环境问题, 并且缺少对微观反应机理的探究和理解.

热催化氧化聚烯烃塑料开辟了温和条件下反应的新路线. 2016年, Chow等人^[57]报道了低温下PE转化为羧酸的方法, 在氯仿中用氯磺酸对PE进行磺化和接枝 Fe^{III} 催化剂, 加入过氧化氢(H_2O_2)生成羟基自由基, 促进聚乙烯氧化, 在室温下反应20 min即可得到羧酸产物. 将亲水性磺酸基团 $-\text{SO}_3^-$ 引入到PE主链上形成PESO, 自由基攻击分子链中的碳-碳键, 导致其断裂产生低分子量的有机碎片. 具体的断裂方式可能有 α 、 β 或 γ 断裂, 这取决于聚合物链中磺酸基团之间的碳原子数. 2022年, Sullivan等人^[3]使用醋酸钴($\text{Co}(\text{II})$)、醋酸锰($\text{Mn}(\text{II})$)为催化剂, N-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)为助催化剂, 醋酸为溶剂, 在 $8 \times 10^5 \text{ Pa O}_2$ 、 $7.2 \times 10^6 \text{ Pa N}_2$, $160 \sim 210^\circ\text{C}$ 条件下反应2~5 h, 将PE、PS等混合物转化为脂肪二羧酸、苯甲酸和对苯二甲酸混合物, 并可进一步通过生物法处理得到单一产物.

2023年, Wei等人^[58]开发了将氧化裂解和热裂解耦合处理PP的新方法, 利用阴离子表面活性剂处理PP, 促进反应低温快速进行. 固相产物主要为DPP-THF、DPP-二甲苯和焦炭, 液相主要为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 脂肪酸和酮类, 气相产物为二氧化碳和一氧化碳. 他们比较了PP热解和氧化裂解反应产物的不同, 热解后主要得到烃类物质, 而氧化裂解后可以得到具有含氧官能团的酸和酮类物质. 同年, Wang等^[59]报道了一种温和条件下将PE热催化氧化升级回收的方法, 以高分散 Ru/TiO_2 为催化剂, H_2O 为绿色溶剂, 实现了在 1.5 MPa 空气下, 将PE转化为以长链二元酸为主的液体产物, 收率高达97%. 在此过程中, C-C键不断裂解, 形成含氧化合物如酮和醛等, 这些产物可进一步转化为酯、酸、内酯等. 该研究中, 通过使用 Ru/TiO_2 催化剂, 副反应受到抑制, 得到的油状产物主要是脂肪族二羧酸. 该工作为温和条件下绿色升级回收聚乙烯塑料制备高附加值长链二元酸开辟了道路. 同年, Zhang等人^[60]利用温度梯度热解技术, 先将PE和PP混合物在 360°C 条件下裂解8~16 h转化为蜡, 再利用硬脂酸锰催化剂, 在 150°C 下空气气氛中反应6~10 h, 将蜡转化为脂肪酸, 并进一步皂化得到表面活性剂, 具有极大的潜在应用价值. 在PE-O-蜡的氧化过程中, 前6 h主要产生醛类和少量酯、酮、羧酸等中间产物, 随后醛类进一步氧化为酸, 而在PP-空气-蜡的

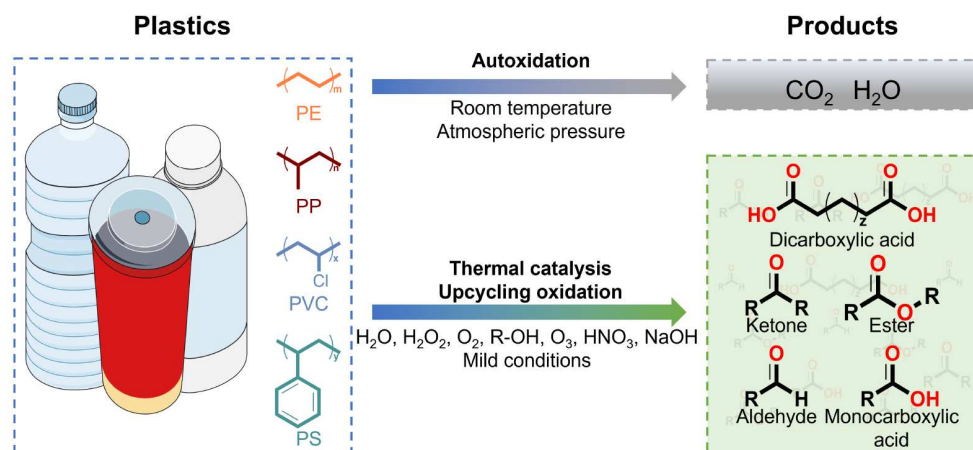


图2 塑料自氧化和热催化氧化升级回收技术路线

Figure 2 Scheme of plastic auto-oxidation and thermal catalysis upcycling oxidation

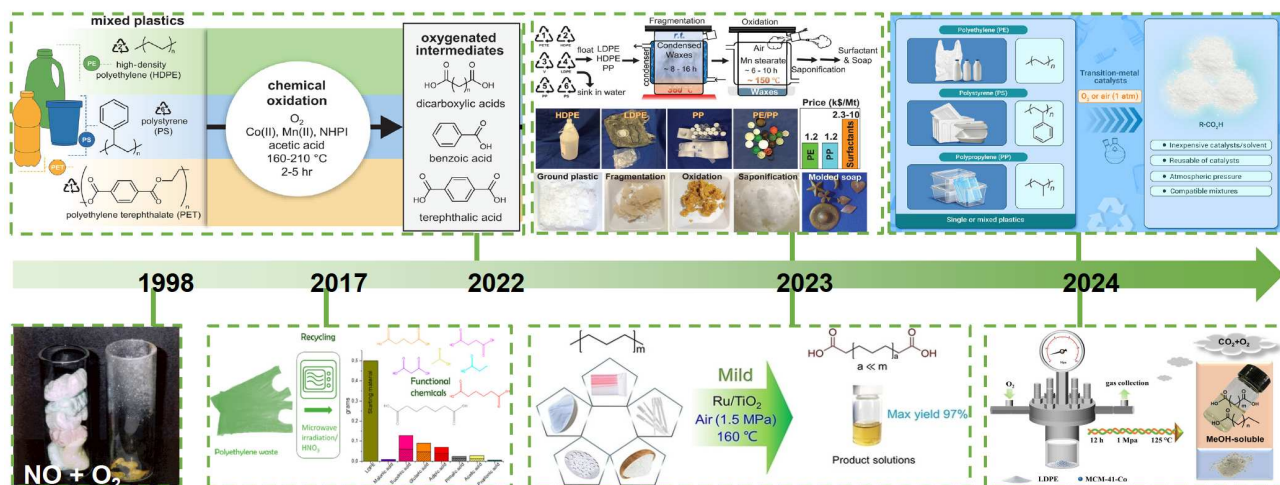


图3 部分塑料氧化升级回收工作^[3,16,55,56,59-61]

Figure 3 Scheme of previous plastic oxidation upcycling work (partial)^[3,16,55,56,59-61]

氧化过程中, 检测到可能有环氧结构, 氧化后的脂肪酸中醛基不再能够检测到, 但酮羰基信号比PE-O-脂肪酸更强, 说明锰硬脂酸盐的催化作用对产物的组成和酸值有重要影响. 此外, 他们认为PE和PP形成烯烃的机制主要是自由基 β 断裂和歧化反应, 并且PP的 β 断裂更易发生.

2024年, Zhao等人^[16]以 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和HBr为催化剂, 以醋酸丁酯为溶剂, 在常压下通入空气或氧气, 成功实现对塑料袋、塑料瓶、口罩和塑料盒等混合聚烯烃塑料的氧化升级回收, 得到苯甲酸和小分子羧酸产物. Zhang等人^[61]利用Co-MCM-41催化

剂实现了PE氧化升级为长链饱和二元酸, 在 $1 \times 10^6 \text{ Pa}$ O_2 , 125°C 条件下, 通过调变Co的担载量以及MCM-41的孔道结构, 获得了高选择性长链二元酸, 并且在产物中未检出酮等物质, 为聚烯烃的选择性氧化提供了新思路.

在塑料热催化氧化升级回收中, 报道较多的是金属、氧化物和孔结构材料等固相催化剂^[3,54-57]. 通常在塑料热催化氧化结束后产物多为气态和液态产物, 因此固态的非均相催化剂容易与产物分开, 减少后续的分离和提纯工艺. 同时, 非均相催化剂的设计和调控为塑料催化转化反应过程调控带来了机遇. 例如, 贵金

属、酸性位点催化剂的引入可降低反应温度, 而特定孔道结构则为塑料氧化的液态产物链长控制提供了可能. 均相催化剂在塑料的催化转化中也有报道, 主要用到酸、碱, 以及一些金属盐等, 价格相较于非均相催化剂低廉, 在催化反应的同时可以改善塑料的溶解性, 但由于与产物同相, 分离过程复杂, 相关研究并不多见^[57].

聚烯烃塑料氧化反应的机理在塑料的自氧化和矿化分解中已有较为深入的研究, 普遍认为塑料氧化是一个自由基驱动的反应过程^[49,62,63], 通常经历链引发、链增长和链终止三个阶段. 在链引发阶段, 需要较高能

量产生自由基, 自由基形成后在链增长阶段就会不断产生大量自由基, 与聚烯烃塑料发生反应, 促使碳链的断裂以及含氧官能团的形成. 以PE自氧化为例(图4), 在反应开始时, 主链烃(RH)受热产生烷基自由基(R·), 与氧气接触反应生成过氧自由基(RO₂·), 然后在主链上发生抽氢, 生成氢过氧化物(ROOH), 在加热条件下ROOH会转化为烷氧基自由基(RO·), 再进一步转化为酮、醛和酸等产物^[64-66]. Smak等人^[63]在系统分析了PE氧化的中间产物后, 总结归纳可能存在的机理. 他们认为反应第一步是在三级碳上发生氢抽取, 形成脂肪基自由基, 随后脂肪基自由基与氧反应形成过氧化物; 由于分子

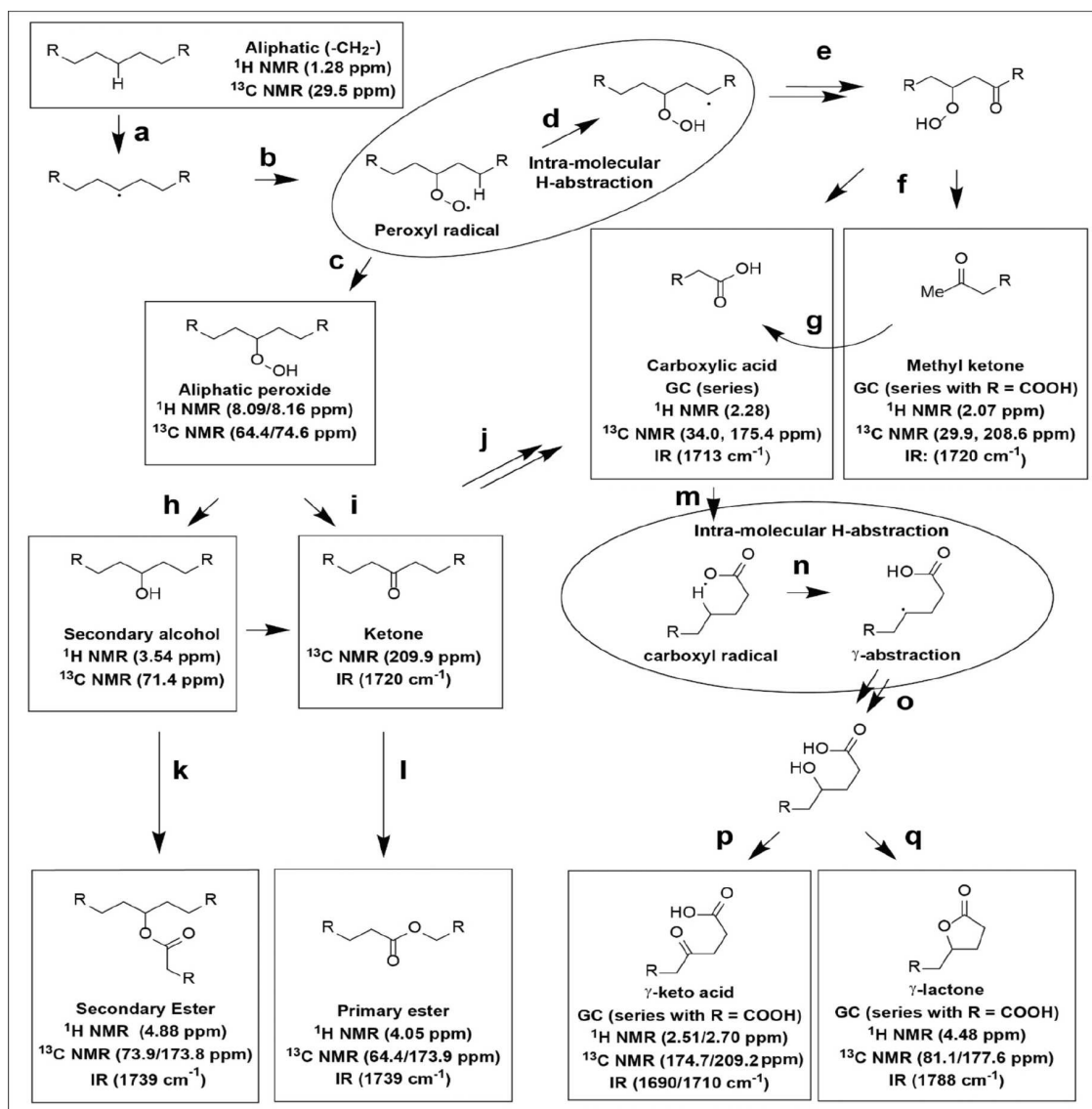


图 4 PE塑料自氧化反应过程机理示意图^[63]

Figure 4 The auto-oxidation processes of PE plastics^[63]

内反应更快, 容易在 β 位碳原子上发生氢的抽取, 形成氧化基团, 进一步分解得到甲基酮和羧酸物质. 在以上过程中, 自由基反应具有高度的活性和不确定性, 可在不同的位置引发C-C键断裂和不同程度的氧化, 同时产生不同链长的羧酸、醛、酮等产物, 导致目标产物选择性往往较差, 碳链长度分布宽.

Wei等人^[58]研究了将氧化裂解和热裂解耦合处理PP的机理, 他们提出溶剂处理破坏PP结晶区域, 十二烷基硫酸钠吸附在PP/水界面并吸引 Fe^{2+} , 促进羟基自由基生成, 自由基选择性攻击叔C-H和C-C键产生叔碳自由基, 进而氧化产生烷氧自由基, 烷氧自由基是生成含氧产物的关键中间体, 经过 β -断裂后反应生成末端甲基酮. 氧化裂解为放热反应, 热裂解为吸热反应, 耦合后使氧化-热裂解耦合反应在热力学上有利, 氧化裂解降低了热裂解所需温度. 这一方法提醒研究人员可以从反应热力学和动力学方面分析对反应进行的有利条件并加以利用.

在对PE的热催化氧化研究中, Zhang等人^[61]通过调控MCM-41-Co(III)催化剂Co含量和孔道尺寸, 提升了对长链二元酸选择性, 实验结果表明较大尺寸的孔道结构有利于较长链产物的生成. 他们通过模型分子理论计算证明氧分子容易吸附在Co(II)位点而形成氧自由基, 戊烷被氧自由基夺氢而形成戊烷自由基, 进而不断氧化生成二元酸. 以上两项研究都提到了羟基自由基的作用, 但两者相比, PE热催化氧化过程中机理更为复杂, 涉及的中间产物更多, 催化剂直接活化氧, 进而产生羟基自由基; 而PP氧化-热裂解耦合反应过程主要利用 Fe^{2+} 促进 H_2O_2 产生羟基自由基. 总的来说, 目前对聚烯烃氧化机理的认识还比较初步, 例如自由基的形成过程, 中间物种的检测等有待进一步深入研究.

2 光催化氧化升级回收聚烯烃塑料进展

光照也是诱发塑料断键氧化的另一种驱动力, 因此塑料在抗氧化研究方面也非常关注光照的作用; 而塑料的矿化也有研究进一步用光来驱动, 这个过程中往往会引入光催化剂来加速氧化过程, 将塑料彻底氧化分解为二氧化碳和水. 光催化驱动的氧化降解反应一般包含三个步骤: (1) 催化剂在一定的光照条件下激发产生电子和空穴; (2) 光生电子和空穴分离并转移; (3) 光生电子和空穴在表面与反应物发生氧化还原反应^[67]. 早在1999年, Gijsman等人^[68]就对PE和PP等塑料在紫外光照下进行化学降解; 2007年, Zhao等人^[69]利用

二氧化钛(TiO_2)作为光催化剂研究了不同光源对塑料降解的影响, 证明 TiO_2 在光催化中能够起到显著作用. 2011年, Asghar等人^[70]的研究证明Fe和Ag的掺杂可显著降低光生载流子的复合速率, 提高 TiO_2 的光催化效率. 非金属掺杂 TiO_2 也被应用于塑料降解, 非金属掺杂可以改变催化剂价带(VB)位置, 缩小带隙宽度, 从VB激发电子到导带(CB)的比例增加, 促进电子和空穴的产生, 进而提高超氧阴离子自由基(O_2^-)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的量, 提升了光催化降解效率.

聚烯烃塑料的光催化升级回收的目标产物则是化学品(图5). 如PE和PP主要转化为小分子有机酸, 而PS则主要转化为苯甲酸^[71-78]. 2020年, Jiao等人^[76]在模拟自然的室温常压环境下, 实现了多种聚烯烃塑料向 C_2 燃料的高选择性转化. 采用 Nb_2O_5 光催化剂, 在反应40 h实现PE完全降解为 CO_2 , 并进一步还原得到 CH_3COOH , 这种两步串联方法具有高转化率和高选择性, 是塑料升级回收的新兴路径(图6(a)). 该研究也证实了 $\text{OH}\cdot$ 和 $\text{O}_2\cdot^-$ 自由基可促使C-C键断裂而产生 CO_2 , CO_2 中的氧原子来自 H_2O 和 O_2 . 2021年, Zhang等人^[72]以氯化铁(FeCl_3)为催化, 充入氧气在室温下, 将聚苯乙烯可见光催化选择性转化为苯甲酸. 该过程中, 自由基与烷烃(R-H)之间的氢原子转移(HAT)可以生成烷基自由基, 并与分子氧形成 $\text{ROO}\cdot$ 自由基, 因此PS也可以通过引入HAT催化剂和铁催化剂来有效激活并深度氧化为羧酸(图6(b)). Qin等人^[73]提出一种无金属光催化氧化PS生成苯甲酸的方法. 他们提出, 在氢原子抽取步骤中, N-溴代琥珀酰亚胺(NBS)生成了溴自由基和琥珀酰亚胺自由基, 两者都可以从PS链中抽取氢原子, 从而启动链式反应(图6(c)). 2023年, Zhang等人^[26]提出一种基于原子工程的策略, 通过修饰 TiO_2 光催化剂中的单原子钯(Pd)物种, 成功实现了PE向乙烯(C_2H_4)和丙酸的选择性转化, 该过程通过二羧酸中间体在温和条件下进行, 液态产物丙酸的选择性高达98.8%. 原子级Pd物种在该过程中具有双重功能: 一方面, 作为电子受体, 提升电荷分离与传输效率, 从而促进光氧化还原反应; 另一方面, 作为介质, 稳定反应中间体, 增强脱羧反应的选择性(图6(d)). Meng等人^[79]通过铈酰光催化将PS转化为苯甲酸单体. 他们对反应过程进行了跟踪, 发现塑料首先在溶剂中溶胀, 然后在铈酰催化下, 无定形区域先分解, 随后聚合物逐渐展开, 表面积增加, 促进分子碰撞. 对于PS等生成酸产物的塑料, 提出了单电子转移(SET)和氢原子转移(HAT)协同机制, UO_2^{+} 被蓝光激发后, 通过

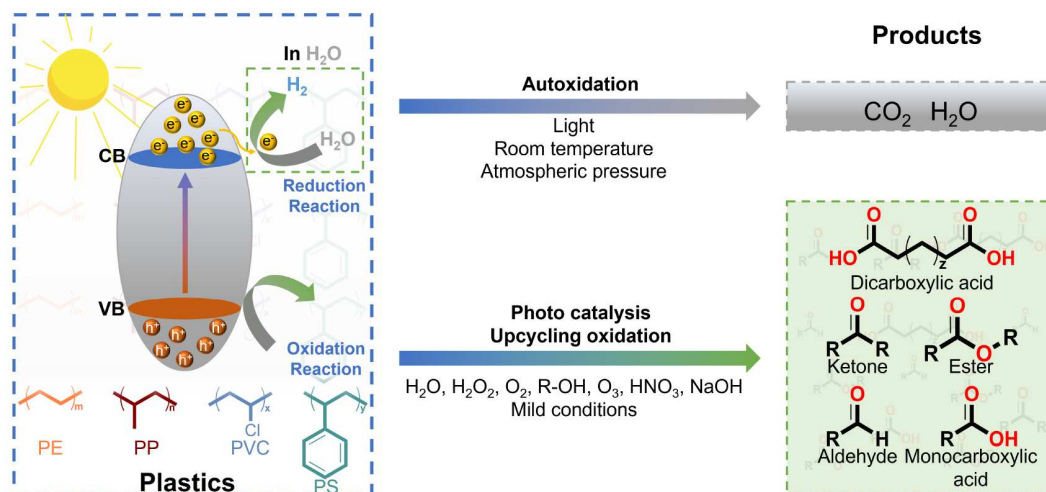


图 5 塑料光催化矿化降解和光催化氧化升级回收技术路线

Figure 5 Scheme of photocatalytic mineralization degradation and photocatalysis oxidation upcycling of plastics

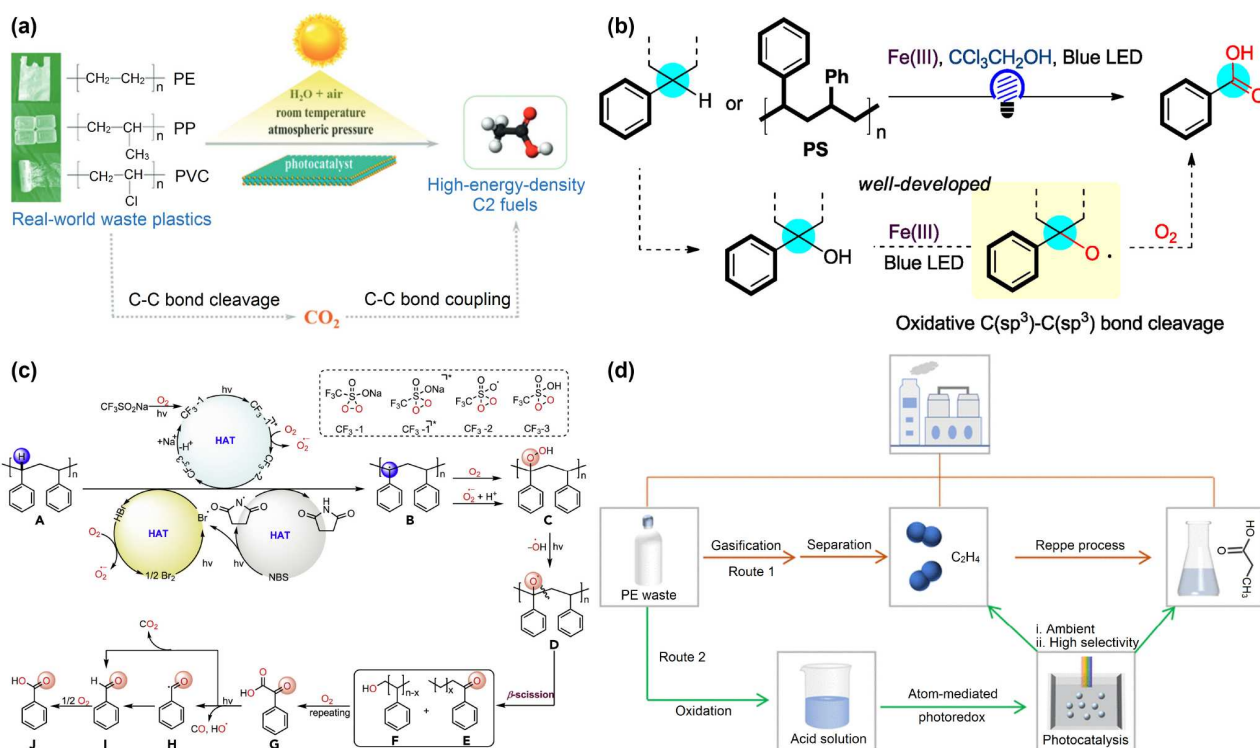


图 6 部分光催化氧化升级回收聚烯烃塑料示意图。(a) 模拟自然光条件两步法将废弃塑料转化为C₂燃料^[76]。(b) FeCl₃催化氧化聚苯乙烯^[72]。(c) N-溴代琥珀酰亚胺催化氧化聚苯乙烯^[73]。(d) 废弃聚乙烯光催化转化技术路线^[26]

Figure 6 Scheme of some photocatalytic oxidation upcycling methods for polyolefin plastics (partial). (a) Conversion of waste plastics into C₂ fuels by a two-step method under simulated natural light conditions^[76]. (b) Catalytic oxidation of polystyrene by FeCl₃^[72]. (c) Catalytic oxidation of polystyrene by N-bromosuccinimide^[73]. (d) Photocatalytic conversion technical route of waste polyethylene^[26]

HAT 过程从底物抓取氢自由基生成苄基自由基，经过一系列反应最终生成苯甲酸。

光催化氧化升级聚烯烃塑料所需反应条件温和，环境友好，但反应效率普遍较低，反应耗时较长；另外，

由于光生自由基的高活性和反应的无序性, 往往得到小分子化学品, 而对高价值的大分子产物选择性低, 还需持续研究和突破。

3 其他氧化升级回收聚烯烃塑料进展

除了热催化和光催化氧化升级回收聚烯烃, 一些新的方法如光热催化和电催化等也陆续报道。在光热催化过程中可以简单分为热辅助光催化、光辅助热催化和光热协同催化。其中, 热辅助光催化主要以光生电子和空穴为主驱动氧化还原反应, 热的引入降低反应所需的活化能, 加快反应物和中间体的运动速率。光辅助热催化则主要以热催化为主, 通过光热效应和材料的局域表面等离子体共振(LSPR)效应等将光转化为热, 从而实现光热反应^[67]。光热协同催化则是光和热共同驱动反应, 短波长的高能光子激发光催化剂产生大量的光生空穴和电子, 驱动光化学氧化反应; 长波长的低能光子通过光热效应转化为热, 加速光催化反应或进行热催化反应。将光和热相结合, 有望降低反应整体能耗, 节约和合理利用能源, 尤其是在对太阳能的利用方面, 有着巨大的实际应用潜力^[80]。

2019年, Firestone等人^[81]将银纳米粒子嵌入LDPE塑料中, 进行了光热驱动的塑料废物热氧化降解。在反应过程中, 监测到各种含氧基团, 如羰基、氢氧化物和主链改性基团等, 并且在蓝光照射下, 含有银纳米粒子的样品比其他样品显示出更强的羧酸和酮信号, 表明银纳米粒子的光热效应可促进LDPE塑料的热氧化。Luo等人^[82]采用Ni-Ti-Al双功能光热催化剂对LDPE进行光热催化裂解, 得到H₂和航空燃油, 复合金属催化剂在受到热和光的作用后高效利用了光生载流子, 该过程同时利用了热辅助的光催化过程和光辅助的热催化过程。他们发现, LDPE在高温下裂解产生具有C-C和C-H键的长链烃, 由于C原子比H原子更具电负性, 它倾向于吸附在带正电的空穴上, 然后进一步被氧化和裂解成小分子烃类化合物。Cao等人^[83]以g-C₃N₄为催化剂, 实现了聚苯乙烯向芳香族含氧化合物的光催化氧化转化, 他们认为PS首先被氧化为含羟基和羰基等官能团的中间产物(PS-O), 然后在光照射下, g-C₃N₄产生的光生电子和空穴分别与O₂和PS-O反应, 生成活性氧自由基, 攻击PS-O导致C-C键断裂, 聚合物主链断裂, 最终生成小分子产物。Huang等人^[84]发现三氟甲磺酸(HOTf)等酸催化剂在紫罗兰蓝光(405 nm)照射下, 能以O₂为氧化剂催化PS选择性降解, 生成甲酸、苯甲酸

和苯乙酮等产物, 他们提出¹O₂是反应中的活性氧物种, PS与酸相互作用形成的[PS—H⁺]化合物可能是引发¹O₂形成的光敏剂, 氧化PS副产物可促进¹O₂形成, 反应中涉及多种自由基中间体。

光热催化升级回收聚烯烃塑料是一种绿色、可持续的方法, 结合光催化和热催化的优点, 可以得到高价值产物, 但同样也处于起步阶段, 面临催化剂价格高昂、光和热利用率低、产物选择性低等困难。因此, 高效的光热催化对催化剂设计是关键, 需要在材料选择、结构设计和反应条件等方面进行优化。

电催化氧化是化学氧化升级回收聚烯烃塑料的另一种新路径。通过电化学产生如羟基自由基等强氧化性物质, 攻击塑料分子使其发生氧化而转化为有机酸等化学品。和光催化反应一样, 电催化氧化过程可以在相对较低的温度和压力下进行。2020年, Miao等人^[85]提出用TiO₂/石墨(TiO₂/C)阴极的类电芬顿法实现PVC的电催化氧化, 在-0.7 V(Ag/AgCl参比电极)和100℃的条件下脱氯得到羧酸等氧化产物(图7(b)), 其诱发反应的主要活性物种是O₂还原得到的羟基自由基。2022年, Yan等人^[86]用N-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)作为氧化还原介质, 引发与苄基C-H键的氢原子转移反应, 由此产生的碳自由基很容易被分子氧捕获, 形成过氧化物, 并分解成含氧化合物的C-C键断裂碎片; 与底物的直接氧化相比, 这种间接方法将氧化电位降低了超过1.2 V(图7(c))。以上工作为电催化氧化升级回收聚烯烃塑料提供了思路。

4 化学氧化升级回收塑料的挑战和展望

通过热催化、光催化、光热催化和电催化等方法, 可以在较温和的条件下将聚烯烃塑料氧化升级回收, 获得二元酸等高价化学品, 正在成为塑料化学升级回收的重要方向。近期取得了一些令人鼓舞的进展, 但和实际应用还有较大距离, 以下几个方面可重点关注。

一是加强对高性能催化剂的开发。提升催化反应的速率是设计催化剂的一个重要出发点, 如何活化C-C键和C-H键以及氧物种是设计催化剂时考虑的关键。同时也要充分考虑对产物选择性的提升, 例如, 如何高选择性获得单酸或者是二酸, 如何调控产物的链长分布等等, 这里可以借助石油化工和塑料加氢裂解等方面的工作来设计催化剂。此外, 催化剂的积碳失活和再生也是催化反应中要注意的重要问题, 由于塑料的来源

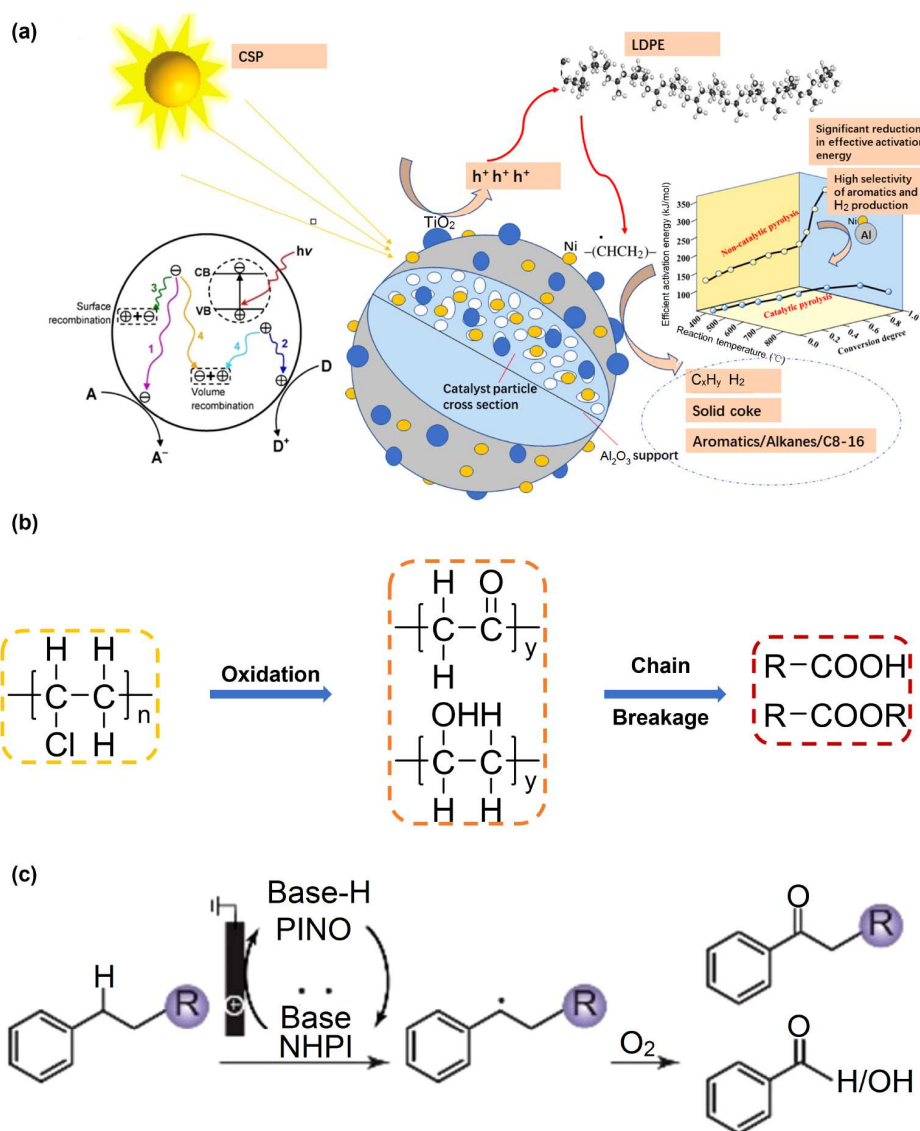


图7 其他氧化升级回收聚烯烃塑料方法示意图。(a) 光热回收聚烯烃塑料示意图^[82]；(b) 电化学氧化PVC过程示意图；(c) 电化学介导的氢原子转移降解聚苯乙烯示意图^[86]

Figure 7 Scheme of other oxidation upcycling methods for polyolefin plastics. (a) Scheme of photothermal recycling of polyolefin plastics^[82]; (b) scheme of the electrochemical oxidation process of PVC; (c) scheme of electrochemically mediated hydrogen atom transfer degradation of polystyrene^[86]

和成分的复杂性容易导致催化剂积碳和失活，需要开发针对不同塑料的普适性催化剂。从经济角度考虑，非贵金属的廉价催化剂是优先发展的方向。

二是要加强对塑料催化氧化裂解机理的认识。传统的自氧化主要是基于自由基反应机理，当引入催化剂后可能涉及新的中间过程，例如在碳链上抽取氢的过程怎么实现，C-C键在催化剂表面如何活化，氧物种的形态及作用到底如何等等，这些关键科学问题还有待深入研究。值得指出的是，由于反应条件是高温高压

以及强氧化性的环境，对中间自由基的捕获非常困难，增加了对反应机理研究的难度；这里一方面要建立新的原位反应表征手段，同时也要结合理论计算来理解反应过程。

三是在设计催化剂和反应工艺的同时，要充分考虑反应放大的可能性。当前的很多研究还在停留在毫克级反应的实验室阶段，当反应放大后带来的传质、传热问题，溶剂的使用问题，尤其是氧化剂的选择和供给等安全性问题都需要重点关注，如何设计高效和安

全的热催化、光催化和电催化反应器等,是解决上述问题的重要方向。

总之,塑料的化学氧化升级回收是废弃塑料的高价值回收的重要方向,其突出优势是反应条件温和、

产物附加值高,但是在高性能催化剂开发、反应机理研究、中试放大等方面还存在着诸多挑战。我们相信,随着研究的不断深入,塑料氧化升级回收离工业应用的距离会越来越远。

参考文献

- Jehanno C, Alty J W, Roosen M, et al. Critical advances and future opportunities in upcycling commodity polymers. *Nature*, 2022, 603: 803–814
- Jiao X, Zheng K, Hu Z, et al. Conversion of waste plastics into value-added carbonaceous fuels under mild conditions. *Adv Mater*, 2021, 33: 2005192
- 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
- Kots P A, Vance B C, Quinn C M, et al. A two-stage strategy for upcycling chlorine-contaminated plastic waste. *Nat Sustain*, 2023, 6: 1258–1267
- Lai Q, Mason A H, Agarwal A, et al. Rapid polyolefin hydrogenolysis by a single-site organo-tantalum catalyst on a super-acidic support: Structure and mechanism. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202312546
- Tang K Y, Chan C Y, Chai C H T, et al. Thermochemical valorization of waste plastic for production of synthetic fuels, fine chemicals, and carbon nanotubes. *ACS Sustain Chem Eng*, 2024, 12: 1769–1796
- Duan J, Chen W, Wang C, et al. Coking-resistant polyethylene upcycling modulated by zeolite micropore diffusion. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 14269–14277
- 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
- Nguyen S T, McLoughlin E A, Cox J H, et al. Depolymerization of hydroxylated polymers via light-driven C–C bond cleavage. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 12268–12277
- Liu S, Kots P A, Vance B C, et al. Plastic waste to fuels by hydrocracking at mild conditions. *Sci Adv*, 2021, 7: eabf8283
- Li X, Wang J, Yi G, et al. From waste plastic to artificial lotus leaf: Upcycling waste polypropylene to superhydrophobic spheres with hierarchical micro/nanostructure. *Appl Catal B-Environ*, 2024, 342: 123378
- Liu F, Zhuang X, Du Z, et al. Enhanced photocatalytic performance by polarizing ferroelectric KNbO_3 for degradation of plastic wastes under mild conditions. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 318: 121897
- Dogu O, Pelucchi M, Van de Vijver R, et al. The chemistry of chemical recycling of solid plastic waste via pyrolysis and gasification: State-of-the-art, challenges, and future directions. *Prog Energy Combust Sci*, 2021, 84: 100901
- Gausas L, Kristensen S K, Sun H, et al. Catalytic hydrogenation of polyurethanes to base chemicals: From model systems to commercial and end-of-life polyurethane materials. *JACS Au*, 2021, 1: 517–524
- Yeung C W S, Teo J Y Q, Loh X J, et al. Polyolefins and polystyrene as chemical resources for a sustainable future: Challenges, advances, and prospects. *ACS Mater Lett*, 2021, 3: 1660–1676
- Zhao B, Tan H, Yang J, et al. Catalytic conversion of mixed polyolefins under mild atmospheric pressure. *Innovation*, 2024, 5: 100586
- Sun C, Wei S, Tan H, et al. Progress in upcycling polylactic acid waste as an alternative carbon source: A review. *Chem Eng J*, 2022, 446: 136881
- Wang M, Wen J, Huang Y, et al. Selective degradation of styrene-related plastics catalyzed by iron under visible light. *ChemSusChem*, 2021, 14: 5049–5056
- Tian S, Jiao Y, Gao Z, et al. Catalytic amination of polylactic acid to alanine. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 16358–16363
- Tian S, Yue Q, Liu C, et al. Complete degradation of a conjugated polymer into green upcycling products by sunlight in air. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 10054–10058
- Sarwan B, Acharya A D, Kaur S, et al. Visible light photocatalytic deterioration of polystyrene plastic using supported BiOCl nanoflower and nanodisk. *Eur Polym J*, 2020, 134: 109793
- Marques G G, Couffin A, Hajji P, et al. A review on the formulation and rupture properties of polyethylene terephthalate in a mechanical recycling context. *Ind Eng Chem Res*, 2024, 63: 887–920
- Sharma B, Shekhar S, Sharma S, et al. The paradigm in conversion of plastic waste into value added materials. *Cleaner Eng Tech*, 2021, 4: 100254
- Korley L S T J, Epps Iii T H, Helms B A, et al. Toward polymer upcycling—adding value and tackling circularity. *Science*, 2021, 373: 66–69
- Pichler C M, Bhattacharjee S, Rahaman M, et al. Conversion of polyethylene waste into gaseous hydrocarbons via integrated tandem chemical-photo/electrocatalytic processes. *ACS Catal*, 2021, 11: 9159–9167
- Zhang S, Xia B, Qu Y, et al. Photocatalytic production of ethylene and propionic acid from plastic waste by titania-supported atomically dispersed

- Pd species. *Sci Adv*, 2023, 9: eadk2407
- 27 Li W, Qian K, Yang Z, et al. Promotion effect of cobalt doping on microwave-initiated plastic deconstruction for hydrogen production over iron catalysts. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 327: 122451
- 28 Mi R, Zeng L, Wang M, et al. Solvent-free heterogeneous catalytic hydrogenation of polyesters to diols. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202304219
- 29 Wang M, Ma D. Upcycling contaminated plastics. *Nat Sustain*, 2023, 6: 1151–1152
- 30 Westlie A H, Chen E Y, Holland C M, et al. Polyolefin innovations toward circularity and sustainable alternatives. *Macromol Rapid Commun*, 2022, 43: 2200492
- 31 Schwab S T, Baur M, Nelson T F, et al. Synthesis and deconstruction of polyethylene-type materials. *Chem Rev*, 2024, 124: 2327–2351
- 32 He C, Liu C, Pan S, et al. Polyurethane with β -selenocarbonyl structure enabling the combination of plastic degradation and waste upcycling. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202317558
- 33 Kang J, Kim J Y, Sung S, et al. Chemical upcycling of PVC-containing plastic wastes by thermal degradation and catalysis in a chlorine-rich environment. *Environ Pollution*, 2024, 342: 123074
- 34 Liu Y, Duan H. Recent progress in upcycling of plastic wastes into value-added chemicals via photo-, electro- and photoelectro-catalytic strategies. *Fundamental Res*, 2024, doi: 10.1016/j.fmre.2023.11.015
- 35 Lv H, Huang F, Zhang F. Upcycling waste plastics with a C–C backbone by heterogeneous catalysis. *Langmuir*, 2024, 40: 5077–5089
- 36 Westerhout R W J, Waanders J, Kuipers J A M, et al. Development of a continuous rotating cone reactor pilot plant for the pyrolysis of polyethene and polypropene. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37: 2316–2322
- 37 Predel M, Kaminsky W. Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidised-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes. *Polym Degradation Stability*, 2000, 70: 373–385
- 38 Arabiourrutia M, Elordi G, Lopez G, et al. Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2012, 94: 230–237
- 39 Simon C M, Kaminsky W, Schlesselmann B. Pyrolysis of polyolefins with steam to yield olefins. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1996, 38: 75–87
- 40 Chang Y, Zhou Q, Wang Q, et al. Research progress in high value chemical recycling of waste polyolefins (in Chinese). *Chem Ind Eng Prog*, 2023, 42: 3965–3978 [常印龙, 周启民, 王青月, 等. 废弃聚烯烃的高值化学回收研究进展. *化工进展*, 2023, 42: 3965–3978]
- 41 Wei H, Liu M, Zhou H, et al. Progress on catalytic cracking of waste polyolefin plastics to produce fuels (in Chinese). *Ind catal*, 2022, 30: 1–10 [魏晗, 刘明杰, 周航, 等. 废弃聚烯烃塑料催化裂解为燃料的研究进展. *工业催化*, 2022, 30: 1–10]
- 42 Jiang S, Liu H, Zhang L, et al. Research progress on pyrolysis and recovery technology of waste polyolefin plastics (in Chinese). *Petrochem Technol*, 2024, 53: 615–621 [江珊, 刘红梅, 张蓝溪, 等. 废聚烯烃塑料裂解回收技术研究进展. *石油化工*, 2024, 53: 615–621]
- 43 Makibar J, Fernandez-Akarregi A R, Alava I, et al. Investigations on heat transfer and hydrodynamics under pyrolysis conditions of a pilot-plant draft tube conical spouted bed reactor. *Chem Eng Processing-Process Intensification*, 2011, 50: 790–798
- 44 Makibar J, Fernandez-Akarregi A R, Amutio M, et al. Performance of a conical spouted bed pilot plant for bio-oil production by poplar flash pyrolysis. *Fuel Processing Tech*, 2015, 137: 283–289
- 45 Miskolczi N, Bartha L, Deák G, et al. Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2004, 72: 235–242
- 46 Zhang Z, Wang J, Ge X, et al. Mixed plastics wastes upcycling with high-stability single-atom Ru catalyst. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 22836–22844
- 47 Zhang M Q, Wang M, Sun B, et al. Catalytic strategies for upvaluing plastic wastes. *Chem*, 2022, 8: 2912–2923
- 48 Qiu Z, Lin S, Chen Z, et al. A reusable, impurity-tolerant and noble metal-free catalyst for hydrocracking of waste polyolefins. *Sci Adv*, 2023, 9: eadg5332
- 49 Oh S, Stache E E. Recent advances in oxidative degradation of plastics. *Chem Soc Rev*, 2024, 53: 7309–7327
- 50 Luo X, Zhan J, Zhang S. Progress in oxidative degradation and recovery of polyolefin plastics (in Chinese). *Energy Environ Prot*, 2023, 37: 194–206 [骆希, 詹佳慧, 张士成. 聚烯烃塑料的氧化降解回收研究进展. *能源环境保护*, 2023, 37: 194–206]
- 51 Wang K, Yuan F, Huang L. Recent progresses and challenges in upcycling of plastics through selective catalytic oxidation. *ChemPlusChem*, 2024, 89: e202300701
- 52 Chen L, Malollari K G, Uliana A, et al. Selective, catalytic oxidations of C–H bonds in polyethylenes produce functional materials with enhanced adhesion. *Chem*, 2021, 7: 137–145
- 53 Ariza-Tarazona M C, Villarreal-Chiu J F, Hernández-López J M, et al. Microplastic pollution reduction by a carbon and nitrogen-doped TiO₂: Effect of pH and temperature in the photocatalytic degradation process. *J Hazard Mater*, 2020, 395: 122632
- 54 Mark L O, Cendejas M C, Hermans I. The use of heterogeneous catalysis in the chemical valorization of plastic waste. *ChemSusChem*, 2020, 13: 5808–5836

- 55 Pifer A, Sen A. Chemical recycling of plastics to useful organic compounds by oxidative degradation. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 3306–3308
- 56 Bäckström E, Odelius K, Hakkarainen M. Trash to treasure: Microwave-assisted conversion of polyethylene to functional chemicals. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 14814–14821
- 57 Chow C, Wong W, Ho K Y, et al. Combined chemical activation and fenton degradation to convert waste polyethylene into high-value fine chemicals. *Chem Eur J*, 2016, 22: 9513–9518
- 58 Wei X, Zhang Q, Shen C, et al. Tandem oxidative and thermal cracking of polypropylene at low temperatures. *Mater Horiz*, 2023, 10: 3694–3701
- 59 Wang K, Jia R, Cheng P, et al. Highly selective catalytic oxi-upcycling of polyethylene to aliphatic dicarboxylic acid under a mild hydrogen-free process. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202301340
- 60 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
- 61 Zhang Q, He J, Wei X, et al. Oxidative upcycling of polyethylene to long chain diacid over Co-MCM-41 catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202407510
- 62 Thornberg S M, Bernstein R, Mowery D M, et al. Insights into oxidation pathways, from gaseous products of polypropylene with selective isotopic labeling. *Macromolecules*, 2006, 39: 5592–5594
- 63 Smak T J, de Peinder P, Van der Waal J C, et al. Oxidative conversion of polyethylene towards di-carboxylic acids: A multi-analytical approach. *ChemSusChem*, 2024, 17: e202301198
- 64 Singh B, Sharma N. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polym Degradation Stability*, 2008, 93: 561–584
- 65 Bernstein R, Thornberg S M, Irwin A N, et al. Radiation–oxidation mechanisms: Volatile organic degradation products from polypropylene having selective C-13 labeling studied by GC/MS. *Polym Degradation Stability*, 2008, 93: 854–870
- 66 Bracco P, Costa L, Luda M P, et al. A review of experimental studies of the role of free-radicals in polyethylene oxidation. *Polym Degradation Stability*, 2018, 155: 67–83
- 67 Chen G, Li R, Huang L. Advances in photochemical deposition for controllable synthesis of heterogeneous catalysts. *Nanoscale*, 2023, 15: 13909–13931
- 68 Gijsman P, Meijers G, Vitarelli G. Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. *Polym Degradation Stability*, 1999, 65: 433–441
- 69 Zhao X, Li Z, Chen Y, et al. Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation. *J Mol Catal A-Chem*, 2007, 268: 101–106
- 70 Asghar W, Qazi I A, Ilyas H, et al. Comparative solid phase photocatalytic degradation of polythene films with doped and undoped TiO₂ nanoparticles. *J NanoMaterials*, 2011, 2011: 1–8
- 71 Oh S, Stache E E. Chemical upcycling of commercial polystyrene via catalyst-controlled photooxidation. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 5745–5749
- 72 Zhang G, Zhang Z, Zeng R. Photoinduced FeCl₃-catalyzed alkyl aromatics oxidation toward degradation of polystyrene at room temperature. *Chin J Chem*, 2021, 39: 3225–3230
- 73 Qin Y, Zhang T, Ching H Y V, et al. Integrated strategy for the synthesis of aromatic building blocks via upcycling of real-life plastic wastes. *Chem*, 2022, 8: 2472–2484
- 74 Freudenberg J, Bunz U H F. How to stabilize large soluble (hetero-)acenes. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 16937–16949
- 75 Peng Z, Chen R, Li H. Heterogeneous photocatalytic oxidative cleavage of polystyrene to aromatics at room temperature. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 10688–10697
- 76 Jiao X, Zheng K, Chen Q, et al. Photocatalytic conversion of waste plastics into C₂ fuels under simulated natural environment conditions. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 15497–15501
- 77 Xing C, Yu G, Zhou J, et al. Solar energy-driven upcycling of plastic waste on direct Z-scheme heterostructure of V-substituted phosphomolybdenic acid/g-C₃N₄ nanosheets. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 315: 121496
- 78 Qin J, Dou Y, Wu F, et al. In-situ formation of Ag₂O in metal-organic framework for light-driven upcycling of microplastics coupled with hydrogen production. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 319: 121940
- 79 Meng J, Zhou Y, Li D, et al. Degradation of plastic wastes to commercial chemicals and monomers under visible light. *Sci Bull*, 2023, 68: 1522–1530
- 80 Xing C, Cai H, Kang D, et al. Photothermal catalysis: An emerging green approach to upcycling plastic waste. *Adv Energy Sustain Res*, 2023, 4: 2300015
- 81 Firestone G, Huang H, Bochinski J R, et al. Photothermally-driven thermo-oxidative degradation of low density polyethylene: Heterogeneous heating plus a complex reaction leads to homogeneous chemistry. *Nanotechnology*, 2019, 30: 475706
- 82 Luo H, Yao D, Zeng K, et al. Solar pyrolysis of waste plastics with photothermal catalysts for high-value products. *Fuel Processing Tech*, 2022, 230: 107205

- 83 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
- 84 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
- 85 Miao F, Liu Y, Gao M, et al. Degradation of polyvinyl chloride microplastics via an electro-Fenton-like system with a TiO₂/graphite cathode. [J Hazard Mater](#), 2020, 399: 123023
- 86 Yan B, Shi C, Beckham G T, et al. Electrochemical activation of C–C bonds through mediated hydrogen atom transfer reactions. [ChemSusChem](#), 2022, 15: e202102317

Summary for “化学氧化升级回收聚烯烃塑料研究进展及挑战”

Research progress and challenges in the upcycling of polyolefin plastics through chemical oxidation

Guoli Chen & Lei Huang*

Research Center of Nano Science and Technology, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China

* Corresponding author, E-mail: leihuang@shu.edu.cn

Polyolefin plastics are widely used in daily life and industrial production due to their excellent performance and low cost. However, the massive disposal of used plastics poses a significant challenge to the environment and resources. Traditional methods such as landfilling, incineration, and mechanical recycling are difficult to meet the demands of “carbon peaking and carbon neutrality goals” and “resource recycling”. Converting waste polyolefin plastics into high-value chemicals through chemical recycling is an important way to address plastic environmental pollution and promote carbon resource recycling. Significant progress has been made in recent years.

This article reviews the important progress made in the research on the chemical oxidation upgrading recycling of polyolefin plastics in recent years, summarizing the relevant research results including thermal catalytic oxidation, photocatalytic oxidation, photo-thermal catalysis, and electrocatalytic oxidation, and discusses the reaction mechanisms. Thermal catalytic oxidation technology can convert polyolefins into oxygen-containing high-value compounds under milder conditions. The oxidants evolved from early nitric oxide and nitric acid to green oxidants such as air and hydrogen peroxide, with corresponding reaction conditions becoming increasingly mild. The obtained chemicals have evolved from short-chain products to high-value long-chain dicarboxylic acids, and with the development of efficient catalysts, product selectivity has gradually increased, but there is still a gap in achieving the goal of obtaining a single high-value product. Photocatalytic oxidation technology uses electrons and holes generated under light exposure to convert plastics into small molecular substances, with products evolving from carbon dioxide to small organic acids and hydrocarbons, and the selectivity and added value of the products are continuously improving. This method has the obvious advantages of being environmentally friendly and having mild conditions, but the reaction efficiency and product selectivity need to be improved. Photo-thermal catalytic technology combines the advantages of photocatalysis and thermal catalysis, promoting the oxidation reaction of polyolefins through photo-thermal effects, with many applications in the dechlorination of polyvinyl chloride and the upgrading recycling of polystyrene. Electrocatalytic oxidation technology produces strong oxidizing substances through electrochemical methods, oxidizing polyolefins into organic acids; this method is carried out at lower temperatures and pressures. The current state of research in both photo-thermal catalysis and electrocatalysis is rather constrained, necessitating further advancements in the development of efficient catalysts and a deeper comprehension of the underlying mechanisms.

Despite the encouraging progress made in the chemical oxidation upgrading recycling technology of polyolefin plastics, challenges still exist in the development of high-performance catalysts, in-depth understanding of reaction mechanisms, and the feasibility of reaction scale-up. Future research needs to focus on solving these problems to promote the practical application of plastic oxidation upcycling, achieve high-value recycling of waste plastics, and sustainable development of the environment.

plastic pollution, polyolefins, upcycling, chemical oxidation, chemical products

doi: [10.1360/TB-2024-0975](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0975)