综述与专论

DOI：10.11949/0438-1157.

C1资源与废塑料协同转化的研究进展

冯义毫，孙学强，田野，程庆鹏，李新刚

（化学工程与低碳技术全国重点实验室，天津市应用催化科学与工程重点实验室，天津大学化工学院，天津 300354）

摘要： 塑料广泛应用于包装、建筑、医疗卫生等领域，在提升人们生活水平的同时推动了现代工业的发展。然而，塑料的使用带来了大量废弃物，引发了严重的环境污染和资源浪费问题。目前焚烧和填埋等回收方式存在污染以及能量利用率低等问题，而氢解、水解等传统化学回收方式存在反应条件苛刻、能耗高的问题。将CH_3OH、CO_2、CO等C1资源与废塑料降解耦合，通过化学回收的途径可促进废塑料向对二甲苯、碳酸甘油酯等高值产物转化。本文系统梳理了C1资源与废塑料协同转化的研究进展，重点讨论了热催化体系中催化剂设计及反应机制，分析了该领域面临的挑战并展望了发展方向；简要介绍了光催化、电催化的相关研究，以期为构建绿色低碳的废塑料循环经济体系提供参考。

关键词： 废塑料；C1分子；降解；回收；催化

中图分类号： TQ 320.9；O 643.3　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-16

Research progress on synergistic conversion of C1 resources and waste plastics

FENG Yihao, SUN Xueqiang, TIAN Ye, CHENG Qingpeng, LI Xingang

(*State Key Laboratory of Chemical Engineering and Low-Carbon Technology, Tianjin Key Laboratory of Applied Catalysis Science and Engineering, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin* 300354, *China*)

Abstract: Plastics are widely used in packaging, construction, healthcare and other sectors, elevating people's living standards and driving the development of modern industry. However, the widespread use of plastic products has generated enormous volumes of plastic waste, giving rise to severe environmental pollution and resource waste. Existing disposal methods such as incineration and landfilling suffer from drawbacks including secondary pollution and low energy utilization efficiency, while traditional chemical recycling routes such as hydrogenolysis and hydrolysis are constrained by harsh reaction conditions and high energy consumption. Coupling C1 resources including CH_3OH, CO_2 and CO with waste plastic degradation enables the targeted upcycling of waste plastics into high-value-added products such as *para*-xylene and glycerol carbonate via chemical recycling pathways. Research progress on the synergistic conversion of C1 resources and waste plastics is systematically summarized, with focus placed on catalyst design and reaction mechanisms in thermocatalytic systems. The challenges confronting this field are analyzed and future development directions are outlined, while relevant studies on photocatalysis and electrocatalysis are also presented, with the aim of providing insights for establishing a green and low-carbon circular economy system for waste plastics.

收稿日期： 2026-06-29　　**修回日期：** 2026-10-08

通信作者： 李新刚（1975—），男，教授，博士生导师，xingang_li@tju.edu.cn；程庆鹏（1989—），男，副教授，博士生导师，qpcheng@tju.edu.cn

第一作者： 冯义毫（2000—），男，硕士研究生，yihaofeng612@163.com

基金项目： 国家重点研发计划（2022YFB4101800）；国家自然科学基金项目（22408275）

引用本文： 冯义毫, 孙学强, 田野, 程庆鹏, 李新刚. C1资源与废塑料协同转化的研究进展[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-16

Citation: FENG Yihao, SUN Xueqiang, TIAN Ye, CHENG Qingpeng, LI Xingang. Research progress on synergistic conversion of C1 resources and waste plastics[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-16

Keywords: waste plastics; C1 molecules; degradation; recovery; catalysis

引 言

自从20世纪50年代实现工业化生产以来，塑料凭借其质轻、耐用、低成本、易于加工以及多样化的材料性能，被广泛应用于食品包装、建筑保温、电子设备外壳等领域，为现代生活带来了极大的便利[1]。然而，聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚苯乙烯（PS）、聚氯乙烯（PVC）和聚碳酸酯（PC）等塑料因化学性质稳定、自然降解缓慢，废弃后易在环境中长期残留和累积。目前，废塑料污染已广泛分布于全球环境中，甚至延伸至南极地区，对生态环境造成了严重威胁[2-3]。预计到2050年，填埋场或自然环境中的废塑料总量将达120亿吨[4]。因此，开发高效、可行的废塑料回收与资源化利用技术已成为亟待解决的重要问题。

目前废塑料处理方式主要有填埋、焚烧、机械回收和化学回收。填埋占用土地且污染土壤、地下水，并将塑料带入水体造成持续生态污染[5]。焚烧可以回收能量，但会产生CO_2等温室气体，含氯塑料（如PVC）不完全燃烧会释放二噁英等有毒物质[6]。机械回收流程包括收集、分拣、破碎、熔融、再造粒，但主要适用于PET、PE等单组分纯净废塑料，难以处理食品包装、缓冲材料、农业薄膜等复杂塑料[7]；且反复回收会使分子链降解，性能劣化，限制了回收次数并降低了产品价值。鉴于机械回收的局限，化学回收被视为实现塑料循环经济的有效途径，它通过催化过程断裂聚合物大分子链，将其解聚为单体或高价值的小分子化合物，甚至升级为高附加值化学品[8-9]。虽然化学回收的产物中可能存在塑料添加剂等杂质，但最终可通过蒸馏、纯化等常规化工手段分离杂质，获得与原生材料品质相当的产品[10]。因此，相较于机械回收，化学回收不仅在理论上能够实现塑料分子的闭环循环，还有望突破现有回收产业的经济效益瓶颈，拥有广阔的研究前景。其核心驱动力在于，塑料本身就是富含碳氢元素的石化产品，相比被直接填埋或焚烧，将其视为一种宝贵的碳资源，通过催化手段将其转化为液体燃料或大宗化学品，不仅有助于缓解当前的石油资源紧缺压力[11]，还可为构建可持续碳资源循环体系提供重要支撑。

C1化学以甲醇（CH_3OH）、二氧化碳（CO_2）、一氧化碳（CO）等C1分子为研究对象，这些C1分子可通过天然气、煤炭、生物质、碳捕集等途径获得。将C1分子与废塑料升级回收耦合具有重要意义。一方面，甲醇等富氢C1分子可作为液态原位氢源，在反应体系中按需供氢，从而规避了高压氢气的储运难题，显著提升了工艺的安全性与经济性；另一方面，将CO_2与CO直接引入废塑料的降解网络中，不仅实现了对这些碳排放物的规模化消纳与资源化利用，有效缓解了温室效应与大气污染，还能促使二者在协同催化作用下重组为高附加值的化学品或燃料。近年来，将C1分子与废塑料升级回收耦合的体系已有大量报道，但系统性总结尚不充分。本文对废塑料的传统化学回收方式、C1资源在废塑料转化中的路径创新与技术进展以及废塑料回收面临的困难与挑战进行了系统概述，为开发新一代可持续的废塑料升级回收技术提供理论依据与科学参考。

1 废塑料传统化学回收方式

目前废塑料的化学回收主要以聚酯类（如PET）和聚烯烃类（如PE和PP）塑料为主。如图1所示，PET的化学回收途径主要包括醇解、水解、氨/胺解、氢解等[12]。水解以水为亲核试剂进攻酯基生成对苯二甲酸（TPA）和乙二醇（EG），Millucci等[13]利用碳酸丙烯酯在90 ℃、常压条件下5 min内即可完全降解PET，TPA产率达到96%。醇解主要包括甲醇解和乙二醇解。甲醇解产物为对苯二甲酸二甲酯（DMT）和EG，如Yu等[14]以$KHCO_3$/愈创木酚催化体系在120 ℃、0.6 MPa下实现DMT和EG的收率分别达到94%和98%；乙二醇解在180－250 ℃下可生成对苯二甲酸双羟乙酯（BHET）。氨解或胺解使用氨或有机胺进攻酯基，生成EG和TPA双胺衍生物。氨解产物为EG和对苯二甲酰胺（TP）。传统氨解反应速率低、产物纯化复杂，需乙酸锌等催化剂[15]。Liang等[16]开发无催化剂、无溶剂体系，115 ℃反应7.5 h，TP产率可达87.3 mol%；胺解可通过不同有机胺试剂得到多样化产物，如利用1,2-乙二胺对废塑料胺解可将其转化为固态CO_2吸附剂[17]。氢解利用高压氢气降解PET，可转化为对二甲苯（PX）、TPA等芳香族产物及环己烷等脂肪族产物。有研究采用Al－ZrO_2/Cu催化剂在温和条件下实现大于99%的PX收率和92%的EG收率[18]。

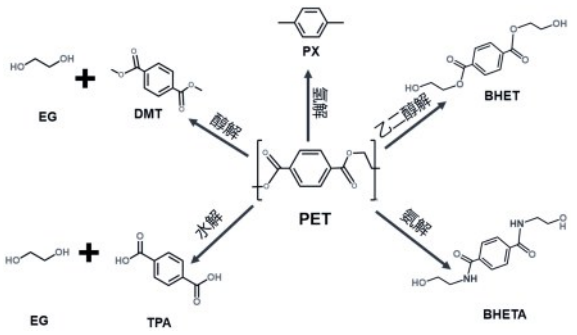


图1 PET化学回收的反应路径

Fig.1 General reaction pathways for the chemical recycling of PET

聚烯烃在全球塑料的产量中占比超过50%[4]，降解途径主要包括热解、催化裂化、氢解、加氢裂化等方式。热解(500－800 ℃)遵循自由基机理[19-20]，通过优化加热方式或反应器结构可调控产物，如利用金属丝瞬时加热提高乙烯选择性[21]。催化裂化借助催化剂降低活化能，在相对较低的温度下实现聚烯烃的高效降解[22]。Xu等[23]开发ZSM-5/ASA催化剂实现“预裂解+深度裂解”接力，C_2－C_8烯烃选择性达78.3%。氢解和加氢裂化均在高压氢气下进行，但机理不同：氢解特指烷烃直接和覆盖氢的金属表面相互作用时发生的C－C键的断裂[24-25]。而加氢裂化遵循碳正离子机理[26]，需要金属位点与酸位点协同。

目前，大宗废塑料的化学回收技术已形成了成熟体系，但面临反应条件苛刻和传质受限等难题，而C1分子的引入展现出了精准破解这些瓶颈的耦合优势。具体而言，甲醇充当原位氢源，规避高压气相加氢的多相传质阻力，实现了温和转化；CO_2可以作为膨胀剂克服传质限制，还能作为氢受体打破芳构化的热力学平衡；CO则能通过结合聚烯烃裂解中间体来降低反应能垒，抑制碳链的过度断裂；甲酸凭借氢键供体特性，在常温下即可渗透并破坏聚合物晶态网络，有效克服异相传质壁垒。因此，可以尝试开拓新型回收路径，探索废塑料降解与C1分子转化耦合的创新回收方案，推动资源化利用提质升级。

2 C1资源耦合废塑料转化的核心技术体系与研究进展

2.1 甲醇介导的废塑料升级回收

2.1.1 传统废塑料甲醇解的回收路径及其局限性

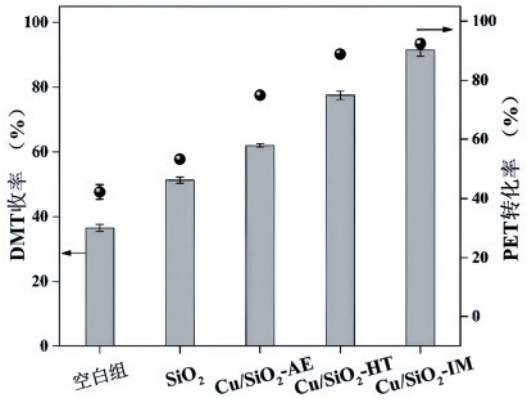
甲醇解是聚酯类塑料(尤其是PET)化学回收的代表性策略之一，其化学本质是一种酯交换反应[27]。如图2(a)所示，PET在甲醇溶液中醇解，生成DMT和EG。在PET的回收工作中，这一反应机制获得了广泛应用。在高温或超临界甲醇条件下，PET甲醇解无需催化即可进行，但这种方式能耗较高[28]。因此，针对温和条件下高效甲醇解催化剂展开研究就变得十分重要。在非均相固体催化领域，Zhang等[29]对采用浸渍法制备的Cu/SiO_2催化剂进行研究，发现表面处于平衡状态的Cu^+位点作为路易斯酸能有效极化PET分子链上的羰基碳，而Cu^0位点则协同促进甲醇羟基的活化。这种双位点协同机制在200 ℃下实现了92.4%的PET转化率以及91.4%的DMT收率(图2(b))[29]。在弱碱催化体系中，选用廉价无毒的碳酸钾作为催化剂，通过在液固相界面的表面控制溶解过程，PET降解的表观活化能降低至66.5 kJ/mol。在该路径下，甲醇解反应可以在近环境温度下实现93.1%的DMT产率，这为PET低能耗且高选择性地升级回收提供了新思路[30]。

甲醇解不仅在PET体系中发挥作用，对于其他主链含有极性杂原子的工程塑料同样适用。在处理PC废弃物时，采用廉价且绿色的尿素作为催化剂，尿素分子的氮原子能与甲醇的羟基氢形成氢键，同时碳酸酯的羰基氧向尿素缺电子的碳提供电子，三者在体系中形成稳定的六元环过渡态(图2(c))[31]。随着尿素浓度的增加，该过渡态形成的空间位阻会降低，这就使得反应活化能从97.6 kJ/mol下降到60.2 kJ/mol，由此在140 ℃的条件下就可以高收率地获得双酚A(BPA)以及碳酸二甲酯(DMC)[31]；若采用硅胶负载的有机强碱催化剂处理PC，其优异的双功能特性会让反应遵循伪一级动力学，表观活化能仅有44.2 kJ/mol，在65 ℃温度下就能够获得出色的BPA选择性[32]。在对聚乳酸(PLA)进行解聚的过程中，借助拥有酸碱双功能位点以及氧空位的Cu－CeO_2催化剂，可以在140 ℃下实现100%的转化率，定向生成高价值的乳酸甲酯(ML)(图2(d))[33]。对聚合物或回收单体的再利用可以生产新材料或增值化学品，充分挖掘每种聚合物成分的潜力，提高废塑料的价值，可以形成一系列增值产品[34]。不过，从醇解反应自身的化学本征规律来看，无论是DMT、BPA还是ML，它们的终端产物都属于含氧单体的范畴。如果要把它们进一步升级成市场需求更大的化学品，比如航空燃料或PX，那

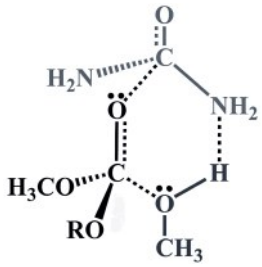
就必须额外地引入高压氢气，进行催化加氢脱氧反应。但这种对外加高压氢气的依赖，会带来苛刻的耐压设备要求以及高昂的成本，并不契合安全生产的要求。所以，有必要寻找一种相对温和的方式，实现废塑料的高价值回收。



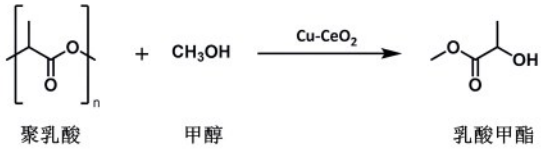
（a）PET甲醇解反应路径示意图



（b）Cu/SiO_2催化剂性能图[29]



（c）尿素、甲醇与碳酸盐形成的六元环[31]



（d）PLA甲醇解反应路径示意图[33]

图2　废塑料甲醇解反应与催化性能示意图

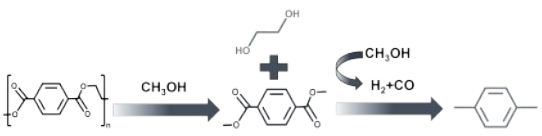
Fig.2　Schematic diagram of methanolysis reaction and catalytic performance of waste plastics

2.1.2　*甲醇作为原位氢源的废塑料升级转化*　氢气常温常压下的体积能量密度低，长途运输与大规模存储依赖700－800 bar超高压压缩或−252 ℃深冷液化，能耗高且对设备材质和安全要求苛刻[35]。甲醇作为液态有机氢载体，氢质量分数高达12.6 wt%，可依托现有化学品基础设施低成本调配，并通过重整或脱氢按需释放氢气。在5000公里输送和60天存储场景下，甲醇原位供氢的全链条总成本仅1.34亿欧元/年，相较传统高压气氢管道+岩洞存储（4.84亿欧元/年）或高压罐（6.16亿欧元/年），可节约70%以上的总成本；其中水上运输成本仅0.04亿欧元/年，较管道运输（3.63亿欧元/年）骤降98.9%[35]，为高耗氢工业催化过程提供了极具潜力的替代路径。

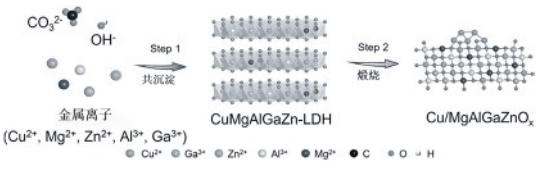
在废塑料化学回收中，聚合物的深度升级高度依赖氢气。醇解或水解的初级产物（如DMT）仍为含氧单体，难以转化为高值燃料或大宗化学品[36−37]。若进一步升级，需催化加氢脱氧或芳环加氢[34,38]，但外加高压氢气对设备要求苛刻且成本高昂。为破解此瓶颈，引入甲醇构建原位供氢机制，提出“串联催化转移氢解”的概念。如图3（a）所示，甲醇借助其羟基所具备的优良溶剂与亲核试剂特性，快速解聚塑料大分子为单体；过量的甲醇再作为液态有机氢载体，在催化剂表面分解产生高活性氢物种（H*），对单体原位加氢生成高值产物（如PX）[36,39]。这种原位供氢机制展现出了传统高压加氢所无法比拟的优势，它利用催化剂表面原位生成的活性氢物种，避免了传统气相加氢所面临的气−液−固多相传质阻力，以及H_2溶解度低的问题。

基于甲醇原位供氢策略的有效性，近期已有大量相关研究工作相继开展，进一步证实了它在推动工业化应用方面所具备的潜力。在PET制PX研究中，早期一锅法仅能在极低浓度下进行，严重制约了工业推广。Gang等[37]通过共沉淀法制备的$Cu/MgAlGaZnO_x$催化剂（图3（b）），将解聚位点与加氢脱

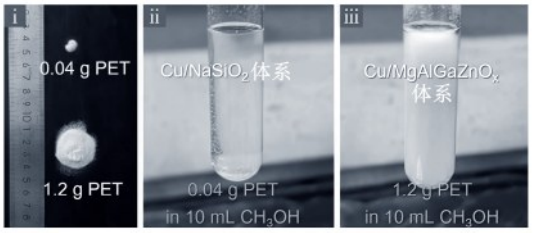
氧位点空间分离，有效抑制了高浓度下EG对活性Cu^+的还原与毒化，使PET处理浓度突破至15.1 wt%（图3(c)），PX产率高达97.5%，并创造10.1 mmol/(g·h)的PX生成速率纪录，验证了原位加氢的工业可行性。除了回收产物高度聚焦于PX之外，该体系在产物多样性开发上也展现出了很强的可调控性。通过换用Ir(triNHC)络合物或商业Ru/C催化剂，可引导EG与甲醇进行交叉脱氢偶联，选择性地将碳源重构为高经济价值的乳酸，同时生成供后续加氢的氢气，实现了两种单体的同步高值化[34,40]。Lee等[41]利用Ru－Pt/TiO_2双金属催化剂，借助甲醇水相重整原位产氢，成功将PE氢解为航空燃油和润滑油范围的烷烃（选择性达81%）。此外，针对消费后的高密度聚乙烯（HDPE）和低密度聚乙烯（LDPE）进行降解得到润滑油的选择性超过70%（图3(d)）[41]，表明甲醇作为液态氢载体驱动废塑料升级的机制具有广泛底物适用性。但从可行性与经济性评估的角度来看，催化剂的制备成本在一定程度上决定了上述技术能否实现工业化。铂（Pt）、钌（Ru）等高价贵金属催化剂，会显著抬高工艺的初始投资门槛，并增大工业化推广的财务风险。相比之下，非贵金属铜基催化体系（如$CuNa/SiO_2$、$Cu/ZnZrO_x$等）凭借铜原料廉价易得以及促进甲醇分解制氢的优势，展现出了极高的性价比与工业应用前景。



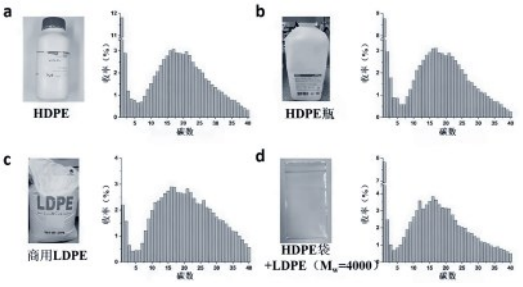
（a）甲醇作为原位氢源的PET升级转化



（b）$Cu/MgAlGaZnO_x$的制备过程[37]



（c）不同浓度的PET甲醇溶液示意图[37]



（d）消费废塑料氢解-甲醇重整性能图[41]

图3 甲醇作为原位氢源耦合废塑料催化转化过程及性能

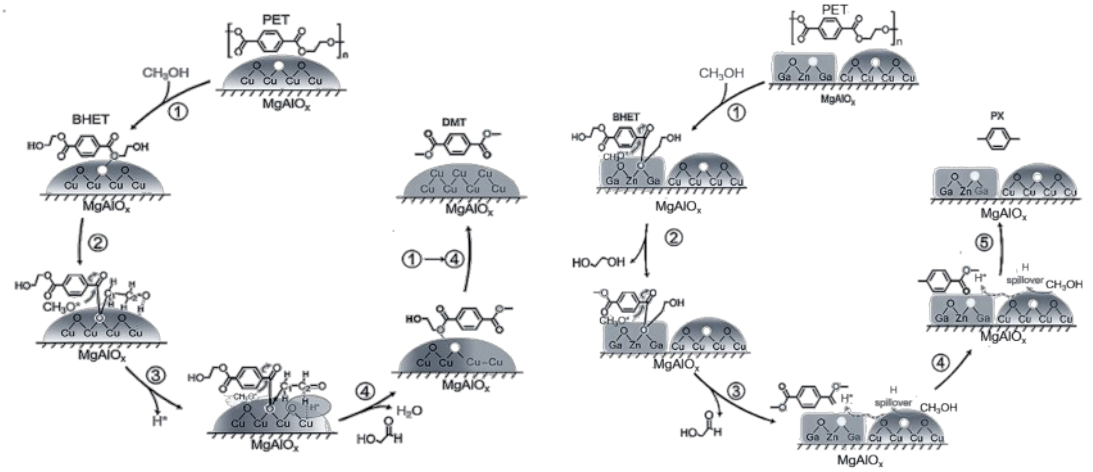
Fig.3 Process and performance of coupled catalytic conversion of waste plastics with methanol as in-situ hydrogen source

综上所述，甲醇作为溶剂和液态氢源的策略，成功规避了氢气储运的高能耗，并通过原位供氢提升了工艺的经济性与操作安全性[37,42]。然而，宏观热力学层面的构想，必然会面临微观动力学方面的严苛挑战：甲醇解聚、制氢与含氧单体加氢脱氧三个速率不同的串联反应需精准匹配，否则会导致甲醇无效消耗或供氢不足，引发活性位点失活。因此，从原子尺度揭示催化剂构效关系，厘清氢转移路径及对化学键选择性断裂的控制规律，是实现高效转化与拓展应用的关键。

2.1.3 *甲醇耦合废塑料体系中的催化剂构效关系与微观机理* 在以甲醇这类低碳醇同时充当溶剂和液态有机氢载体的废塑料串联转化体系中，实现高效催化转移氢解的核心在于精准构筑金属-载体界面以及深入揭示微观反应机制。研究表明，催化剂中活性金属位点的协同作用与载体的物理化学性质，会直接决定甲醇的解离脱氢活化能与目标产物的氢转移效率。在改性$CuNa/SiO_2$催化体系中，通过在水热合成阶段引入适量NaCl，在抑制层状硅酸铜的过度成核与生长的同时，还诱导形成了致密的颗粒状前驱体，经过还原之后暴露出极高比例的Cu^+/Cu^0活性位点；凭借两种活性位点的协同作用，成功驱动了甲醇的原位分解产氢以及DMT的深度加氢脱氧[36]。

在宏观相态与金属-载体界面作用的研究基础上，进一步探究反应路径的微观机制以及催化剂合理的设计对于提升芳烃选择性具有重要意义。以甲醇耦合PET升级回收的反应为例，可能的反应路

径如图4(a)、(b)所示[37]。对于Cu/$MgAlO_x$催化剂，PET在甲醇中初步转化为BHET，BHET的C－O键吸附于Cu^+/Cu^0的氧空位上进行酯交换反应。同时，BHET的羟基在Cu^0位点上吸附脱氢生成H*，并进一步在Cu^+位点上形成H_2O；BHET转化成对苯二甲酸单羟乙酯(MHET)和乙醇醛，然后BHET另外一侧的C－O也经历相同的过程转化为DMT。但在此过程中Cu^+/Cu^0结构中的Cu－O－Cu构型转变为金属Cu－Cu键，造成甲醇脱氢能力严重下降。相比之下，Cu/MgAlGaZnO_x催化剂在Cu^+/Cu^0和GaZnO_x之间具有空间分离的活性位点，使解聚和加氢脱氧过程解耦。BHET中间体的C－O键优先吸附在GaZnO_x的氧空位上促进MHET转化为DMT和EG，未被破坏的Cu^+/Cu^0位点就可以催化甲醇脱氢生成H*。除了上述的反应路径外，还存在DMT双侧的酯基同时加氢脱氧转变成甲基的可能性。因此需要对该反应进行详细的原位表征(如原位傅里叶变换红外光谱、原位核磁共振光谱、原位拉曼光谱等)，来探究反应中间体的演化规律，进一步明确反应机理。



(a) PET在Cu/$MgAlO_x$上的转化路径[37]　　(b) PET在Cu/MgAlGaZnO_x上的转化路径[37]

图4　甲醇耦合废塑料升级回收反应机理示意图

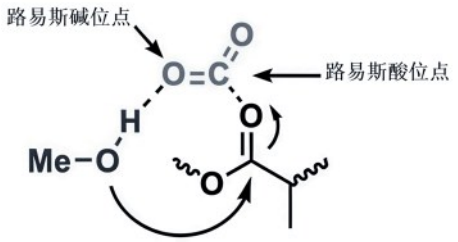
Fig.4　Reaction mechanism schematic for methanol-coupled waste plastic upcycling

2.2　CO_2/CO耦合废塑料升级回收

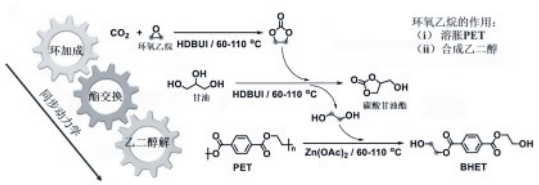
2.2.1　CO_2/CO耦合含氧废塑料的升级回收　当前，温室气体减排与废塑料污染治理已成为亟待解决的重要环境问题。单一CO_2加氢制甲醇受转化率的限制，而废塑料降解可消耗加氢产物，推动平衡移动，提升CO_2转化效率；CO作为共反应物能降低聚烯烃芳构化温度。因此，将CO_2或CO纳入废塑料催化转化网络正成为研究热点。在含氧废塑料(如PET、PLA、PC等)的化学回收中，高分子基质的高度结晶性与致密网络会导致异相传质阻力，传统解聚方法往往依赖高温和强酸碱。引入CO_2等小分子可改善相态并实现温和催化。研究表明，在无外加催化剂的PLA甲醇解过程中，0.5 MPa的CO_2气氛充当膨胀剂，能有效地克服传质限制，加速固态PLA向活性溶解态的转变过程；同时，CO_2借助形成氢键网络来稳定酯交换的过渡态，将活化能从98.2 kJ/mol降至86.7 kJ/mol[43]。对废旧PET/棉混纺织物，碳酸氢铵热分解释放的CO_2和氨气协同催化：CO_2作为广义酸促进酯交换，并通过化学平衡的调控抑制氨解副反应，实现PET向BHET转化且避免二次降解的风险[44]。加压CO_2还可作为路易斯酸碱对催化剂：碳原子活化酯基的羰基，氧原子活化醇羟基，形成六元环过渡态，无固体催化剂残留即可驱动PLA、PET和PC醇解(图5(a))[45]。在PET、CO_2与甘油体系中，环氧乙烷能深度溶胀PET，通过环加成-酯交换-乙二醇解的串联反应路径，原位释放出的EG促进已经被深度溶胀的PET发生解聚，得到BHET与碳酸甘油酯(图5(b))[46]。

将CO_2加氢与废旧聚酯醇解进行热力学耦合，可突破双重反应平衡限制。传统CO_2加氢制甲醇受平衡及逆水煤气变换副反应影响，单程转化率受限[47]。而PET甲醇解也需过量甲醇推动反应正向进行。Li等[48]设计的$Cu_4Fe_1Cr_1$催化剂，实现了CO_2加氢制甲醇、PET甲醇解与DMT加氢的三步反应耦合

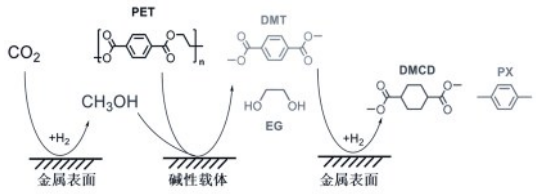
(图5(c))。这使得甲醇生成量突破理论极限,同时也加速了废旧PET的解聚进程,在消耗化学计量比氢气的条件下获得了28.6%的1,4-环己烷二甲酸二甲酯(DMCD)和49.3%的PX[48]。此外,还可以将CO_2或CO插入高分子断裂片段中。在羰基化辅助解聚中,PET先水解释放EG,碘化物与铑(Rh)催化剂协同将EG碘代生成1,2-二碘乙烷,该中间体经低能垒β-消除生成乙烯(图5(d)),随后被高压CO插入发生氧化羰基化,以96%产率获得高价值丙酸,避免了过量无机强碱引入,突破了传统C_2碎片转化的局限[49]。废塑料混合物协同共转化(如聚甲醛解聚释放出的甲醛与PET释出的EG缩合生成二氧戊环)可以避免繁琐的塑料分拣步骤[50],并耦合CO_2资源化利用,兼具环境效益与经济价值。但产物收率偏低,需优化活性位点结构及电子性质以提升选择性与收率。



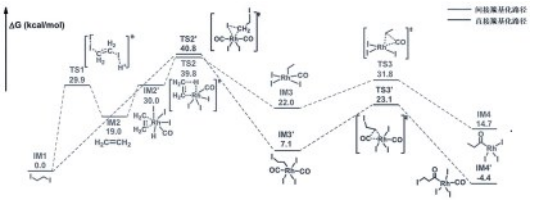
(a) CO_2作为路易斯酸碱对活化甲醇和聚酯[45]



(b) 环加成-酯交换-裂解反应示意图[46]



(c) 双促进CO_2加氢与PET降解示意图[48]



(d) 1,2-二碘乙烷羰基化吉布斯自由能曲线[49]

图5 CO_2/CO辅助含氧类废塑料降解示意图

Fig.5 Schematic illustration of CO_2/CO-assisted degradation of oxygen-containing waste plastics

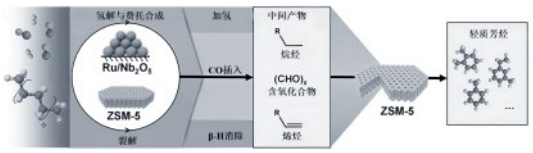
2.2.2 CO_2/CO耦合聚烯烃废塑料的升级回收 聚烯烃废弃物(如PE、PP)的化学高值化是解决塑料污染和降低碳排放的关键路径,但其主链高度稳定的C-C键使传统热裂解只能获得宽馏分低值烷烃。引入CO_2或CO等C1小分子,实现原位消耗氢气或反应路径调控,成为高选择性制备轻质芳烃和高辛烷值燃油的重要策略。Gao等[51]利用Ru/Nb_2O_5与ZSM-5所组成的串联催化体系,将CO插入Ru-烷基中间体当中生成含氧活性物种(图6(a)),降低能垒并限制碳链过度断裂,在280 ℃下,轻质芳烃产率提升至67%。如图6(b)所示,为了进一步摆脱对贵金属的依赖,无贵金属的ZnZrO与ZSM-5串联体系被开发出来,通过同步调控CO加氢生成甲醛和聚烯烃裂解生成烯烃的速率,使其同步发生Prins反应生成高活性二烯烃或含氧中间体,在低于300 ℃的条件下实现68%轻质芳烃选择性,并产出辛烷值可调的优质燃油[52]。此外,CO_2也可作为温和氧化剂和氢受体,拉动芳构化进程。Ding等[53]在Pt/MnO_x-ZSM-5双功能催化剂的研究中发现,ZSM-5负责裂解与芳构化并释放氢气,Pt/MnO_x催化CO_2与原位生成的氢气进行反应,这种原位耗氢打破芳构化热力学平衡,抑制烷烃副产物,大幅提高苯、甲苯、二甲苯(BTX)产率(图6(c))。

虽然体系中的铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)等贵金属可以强化抗积碳性能,但从大规模工厂运行的原材料成本出发,开发高储量、低成本的非贵金属替代材料至关重要。比如,利用铁(Fe)、钴(Co)、铈(Ce)等金属构筑活性位点,能有效抑制反应过程中的金属相分离与积碳失活,在大幅降低催化剂原材料成本的同时,实现了可媲美贵金属的效果。针对混合废塑料及医疗废弃物,CO_2介导的催化反应,不仅能够产出富氢合成气,同时还能够推动碳资源高值化利用。比如,Ni-Fe/ZSM5在CO_2氛围下发挥协同作用,热解重整后气体产率82.3 mmol/g,合成气

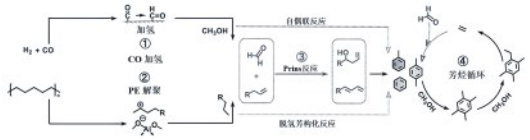
纯度约74%，并产出高纯度碳纳米管[54]。Ni/MgO－C结合CO_2强化水蒸气重整，抑制烧结积碳，安全高效制氢[55]。Ni－Co/Al_2O_3通过调节CO_2与水蒸气比例，可将H_2/CO摩尔比调控在0.74－0.94范围内（图6(d)）[56]，适配下游工艺。由于聚烯烃C－C键解离能耗高，耦合微波等物理场可实现低温解聚[57]。微波激发CeO_2/α－Fe_2O_3催化剂内部晶格氧，氧化积碳与塑料碎片，消耗的氧空位通过解离CO_2迅速补充，形成氧化还原循环，实现聚烯烃与CO_2向轻质烯烃和合成气高效共转化[58]。

2.2.3　CO_2/CO耦合废塑料体系中的催化剂构效关系与反应机理　基于多步串联反应机理，可对废弃大分子聚合物与CO_2的串联催化转化过程进行深度解析，其核心挑战在于惰性化学键（例如C=O）的精准活化，以及打破多相复杂网络当中的热力学平衡。以PET的升级回收为例，借助离子交换法将单原子Cu精准地锚定在金属有机框架UiO-66-NH_2的Zr-oxo节点上，成功构筑了原子级Cu－O－Zr活性位点。反应机理如图7(a)所示：CO_2和H_2会被Cu－O－Zr位点活化，进而形成碳酸盐（CO_3*）物种；随后被Cu位点活化的H原子能够迅速转移至吸附态的CO_3*物种上，并依次加氢，逐步演变为碳酸氢盐（HCO_3*）、甲酸盐（HCOO*）及甲氧基（H_3CO*）等关键中间体，最终生成甲醇；与此同时，生成的甲醇原位攻击PET大分子的酯键，使其解聚为DMT以及EG；紧接着，DMT借助在Cu－O－Zr位点上吸附H_2进行深度加氢脱氧反应，历经对甲基苯甲酸甲酯、4-甲基苯甲醇等中间体，伴随Cu原子的持续氢溢流，最终高选择性地生成目标产物PX[59]。针对聚烯烃芳构化过程中因氢转移副反应导致芳烃选择性低的痛点，Liu等[60]提出利用空间解耦的双功能串联催化体系进行破解。以HZSM-5与$CuZnZrO_x$的物理混合体系为例，其核心机制在于通过CO_2原位捕获氢物种来打破热力学限制。如图7(b)所示，在HZSM-5分子筛上PE芳构化所衍生出的高活性氢物种，会通过分子筛的布朗斯特酸位点扩散至相邻的金属氧化物$CuZnZrO_x$上；在此处，体系内的CO_2捕获氢物种并进一步转化为CO[60]。这种原位消耗机制能有效避免二次加氢副反应，还能使芳烃产率显著提高。

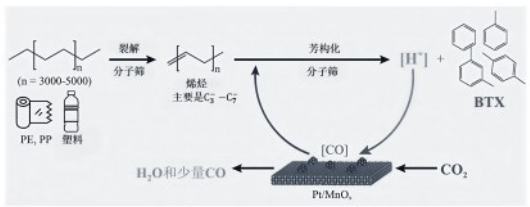
将CO_2作为反应介质与废塑料转化耦合，在实现CO_2的资源化利用的同时，通过热力学耦合打破了单一反应的平衡限制，为废塑料的高值化、低碳化回收开辟新方向。未来催化体系的开发可以从单一活性位点优化转向多活性位点的协同调控，解决催化剂的稳定性、大规模制备成本、复杂原料的适应性以及反应过程的能效优化等问题。



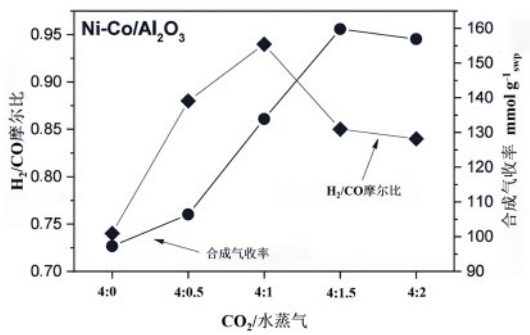
(a) 混合Ru/Nb_2O_5和ZSM-5对PE再升级[51]



(b) CO辅助PE降解和芳构化反应路径[52]



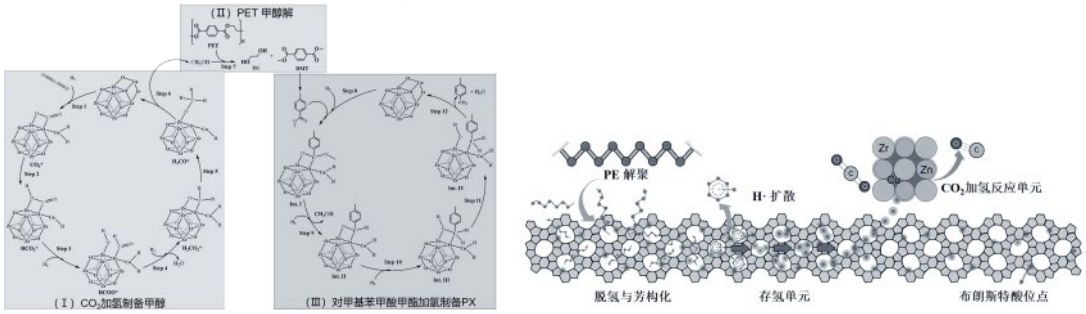
(c) CO_2促进聚烯烃升级转化为BTX[53]



(d) 合成气产量和H_2/CO摩尔比示意图[56]

图6　CO_2/CO辅助聚烯烃类废塑料降解示意图

Fig.6　Schematic illustration of CO_2/CO-assisted degradation of waste polyolefin plastics



(a) CO_2耦合PET升级回收反应路径[59] (b) CO_2耦合PET升级回收反应路径[60]

图7 CO_2/CO耦合废塑料升级回收反应机理示意图

Fig.7 Reaction mechanism schematic for CO_2/CO-coupled waste plastic upcycling

2.3 甲酸辅助的废塑料热催化升级体系

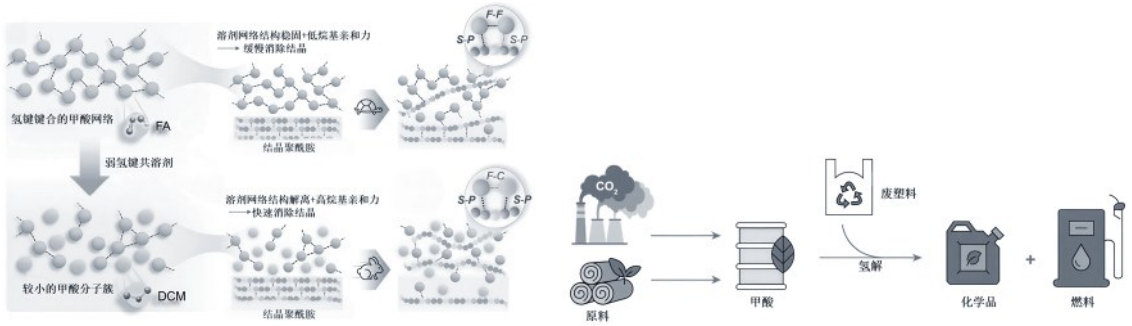
甲酸作为C1分子耦合体系的重要补充,凭借其氢键供体能力以及原位供氢的特性,为各类废塑料的解聚与定向重构提供了新的路径。相比传统C1转化所需的高温高压,甲酸处理条件更温和。对于尼龙等聚合物,常温下甲酸与弱氢键共溶剂(如二氯甲烷(DCM))重塑溶剂网络,优先与聚酰胺骨架强相互作用,破坏并渗透晶态氢键网络,实现快速溶解且不引起分子量下降或化学结构降解(图8(a))[61]。随着温度的提升,甲酸也可作为质子供体与氢源,驱动PLA等含氧废塑料深度催化加氢脱氧。在240 ℃下,甲酸在Au/TiO_2-H_2催化剂的Au阶梯/扭结缺陷位点上活化并解离出活性氢,TiO_2载体表面对酯键产生强极化作用;该协同路径避免水解中间产物的生成,在选择性裂解C-O键后进一步实现高分子碳链重构,以高达95%收率定向生成丙酸[62]。对缺乏极性官能团、键能高的聚烯烃,甲酸可作为液态氢载体,其分解释放的氢物种可以诱导PP大分子链断裂,转化为短链挥发性有机物(VOCs)或是油相产物[63]。

微观机理层面,甲酸还能重塑催化剂活性位点,实现惰性C-C键精准氢解。例如,PE氢解中,甲酸在RuPt双金属合金上分解产生的微量CO并未使贵金属中毒,反而通过π-电子反馈诱导Ru原子形成$Ru^{\delta-}$缺电子位点,无需高压氢气即可将PE选择性转化为液态碳氢燃料和化学品[64]。如图8(b)所示,首先利用CO_2或生物质生产甲酸,然后以甲酸作为氢载体实现废塑料(如PE)氢解,最后得到相应的化学品以及燃料。尽管贵金属催化剂性能优异,但高昂的成本以及甲酸供体的市场价格波动,使其工业竞争力受限。因此,催化剂的设计需要跳出"单程活性"的局限,转而从"使用寿命-循环次数-流失金属回收率"的多维性价比角度进行综合评估。例如,在催化剂运行报废后,通过特定的冶金或化学法将高价值活性组分重新循环利用,不仅能实现贵金属资源的闭环循环,还能有效对冲催化材料的初始投资成本。总之,甲酸兼具氢键供体和原位产氢能力,拓宽了废塑料升级回收路径:既通过动力学调控实现塑料低温解构,又与催化剂表界面协同(如诱导缺电子位点、调控自由基),突破惰性聚烯烃解聚的高能垒。作为高压氢气的替代方案,甲酸所驱动的转化体系为设计安全、高效以及具有普适性的塑料废弃物催化降解网络奠定了理论基础。

2.4 C1分子介导废塑料转化的路径对比与催化稳定性评价

前文已分别围绕甲醇、CO_2/CO、甲酸等典型C1分子,系统梳理了其耦合废塑料升级回收的研究进展。但该类技术要实现从实验室阶段到工业放大的跨越,不仅取决于催化材料的单程反应活性,还取决于其在复杂真实反应环境下的长期使用寿命、工况耐受性、化学失活机制及循环再生性能。基于此,本节从适用废塑料体系、催化剂类型、反应条件、主要产物选择性、C1物种利用效率及技术经济性等维度,对三类C1分子耦合转化路径进行对比(见表1)。从技术经济性的角度来看,在C1介导废塑料转化中,甲醇路径能规避高压氢气储运并降低防爆设备成本,安全性更高。CO_2/CO路径兼具固体废物处置与碳资源化利用的双重价值,但目前反应能耗偏高。甲酸路径同样能避免高压氢气储运风险,但因甲酸价格较高,在工业上主要适用于高端工程塑料的精细高值化循环。

此外,催化材料在废塑料解聚的复杂反应环境下的抗失活能力,是衡量该类技术能否实现工业化放大的重要指标。表2汇总了典型C1分子介导废



（a）聚酰胺共溶剂促进溶解动力学机制[61] （b）甲酸作为原位供氢体进行PE氢解[64]

图8 甲酸耦合废塑料升级回收示意图

Fig.8 Schematic illustration of formic acid-coupled waste plastic upcycling

塑料升级回收体系中，代表性催化剂的循环寿命、失活原因等。对比可见，贵金属基催化剂整体具备更优异的循环稳定性：Pt基、Ru基催化剂可在4－6次再生循环后维持活性稳定，失活主要源于反应过程中的催化剂积碳，经煅烧处理后活性可基本恢复。而多数铜基非贵金属催化剂在3次循环后便出现显著的活性衰减，失活机制涵盖活性铜物种价态还原、金属颗粒烧结长大及催化剂积碳等多重原因。因此，在后续催化剂体系的开发优化中，可通过引入结构助剂、调控反应温度与反应气氛等策略，在保留必要活性位点的前提下，抑制活性金属的过度还原与烧结，缓解积碳失活，从而提升催化剂的长周期运行稳定性。

表1 不同C1分子耦合废塑料升级回收路径的技术对比

Table 1 Technical comparison of waste plastic upcycling pathways coupled with various C1 molecules

C1分子	适用体系	催化剂类型	反应温度与压力	产物选择性	C1物种利用率	技术经济性
甲醇	聚酯类和聚烯烃类塑料	负载型金属催化剂、酸碱双功能催化剂等	180－280 ℃ 2－4 MPa	目标产物选择性较好，单体收率大于90%	可作为溶剂和氢供体，利用率较高	规避H_2储运并降低防爆设备成本
CO_2/CO	含氧废塑料与聚烯烃类废塑料	负载型金属催化剂与分子筛串联催化体系等	240－300 ℃ 1－3 MPa	芳烃与有机酸选择性较好，产物纯度较高	可作为活性氢受体，或调控聚烯烃裂解路径，利用率较高	兼具固体废物处置与碳资源化利用的双重价值，但能耗较高
甲酸	聚烯烃与聚酯类废塑料	贵金属负载型催化剂等	240－350 ℃ 2－3 MPa	氢解产物选择性较好，目标收率可达95%	可作为氢键供体和氢供体，利用率较高	避免H_2的储运成本，但甲酸自身价格较高

表2 C1分子介导下催化剂稳定性与失活机制对比

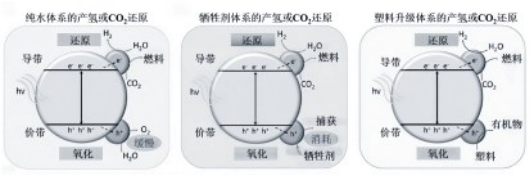
Table 2 Comparison of catalyst stability and deactivation mechanisms under C1 molecules mediation

催化剂	C1分子/废塑料	循环寿命	失活原因	再生方法	参考文献
$CuNa/SiO_2$	甲醇/PET	3次循环后PX产率由100%降至52.7%	Cu颗粒尺寸增大，部分Cu物种还原	无	[36]
$Cu/MgAlGaZnO_x$	甲醇/PET	3次循环后PX产率由97.5%降至23.1%	部分Cu^+被还原成Cu^0	无	[37]
$Cu/ZnZrO_x$	甲醇/PET	3次循环后PX产率显著下降	催化剂积碳	煅烧后活性基本恢复	[38]
$Cu_4Fe_1Cr_1$	CO_2/PET	3次循环后EG、DMCD和PX产率保持稳定	无	无	[48]
Pt/MnO_x-ZSM-5	CO_2/PE	4次再生循环后活性保持稳定	催化剂积碳	煅烧后活性基本恢复	[53]
Cu/UiO-66-NH_2-A	CO_2/PET	3次循环后PX产率由81.6%降至50.5%	Cu^+含量下降	无	[59]
$RhCl_3/CH_3I$	CO/PET	3次循环后产物收率均大于96%	活性Rh物种流失	HI洗涤，热老化	[49]
Ru/Nb_2O_5-ZSM-5	CO/PE	6次再生循环后活性保持稳定	催化剂积碳	煅烧	[51]
Au/TiO_2-H_2	甲酸/PLA	10次循环活性保持稳定	无	无	[62]

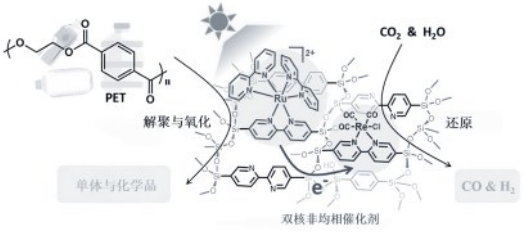
3 新型催化体系在C1分子协同废塑料转化中的应用

3.1 光催化体系下的废塑料升级回收

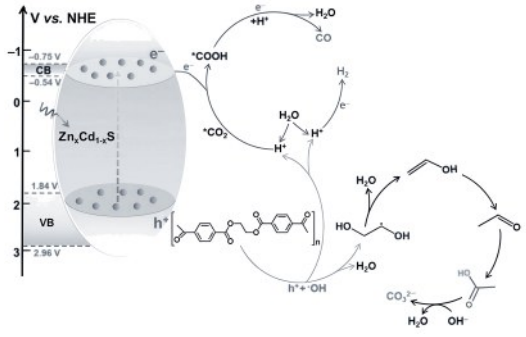
在人工光合作用以及碳中和闭环探索过程中，CO_2光催化还原和废塑料光催化降解都面临着各自的动力学与热力学瓶颈。如图9(a)所示，传统的光驱动CO_2还原体系往往受制于水氧化半反应(析氧反应)迟缓的多电子转移过程，经常需要依赖三乙醇胺和抗坏血酸等成本高昂的电子供体来充当空穴牺牲剂，而使用空穴牺牲剂会消耗光生空穴的高氧化电位，导致能量浪费以及经济成本攀升。而将光催化废塑料降解与CO_2还原进行耦合，就提供了一条具有潜力的技术路径，在该耦合体系当中，废塑料充当天然的电子供体，被光生空穴进行选择性的氧化降解，而原本会与空穴发生复合的光生电子，则被用于CO_2的还原，生成合成气、甲醇等化学品[65]。针对聚烯烃(PP、PE)高结晶度与疏水性导致其与催化剂的固-固接触差的问题，有研究利用固体球磨强力断链，降低结晶度并引入亲水基团，使PP和PE转化为CO的转化率分别提高了4倍和9倍[66]。此外，利用Zn/ZSM-5与Ni/CeO_2构建的串联催化体系，由酸性位催化低密度聚乙烯(LDPE)断链芳构化并释放活性氢物种，再通过逆水煤气变换反应消耗氢还原CO_2，实现了82.4%的LDPE转化率和34%的芳烃选择性[67]。在双核多相光催化系统中(图9(b))，催化剂在空间上巧妙地构筑了相对独立但又紧密串联的Re - Ru催化位点。在可见光的激发下，Ru位点发生金属到配体的电荷转移，产生高活性电子-空穴对。随后，光生电子定向传递至Re活性中心将CO_2还原为CO(选择性95%)，空穴将PET解聚单体EG氧化为甲酸、乙酸等物质[68]。为了实现塑料衍生的化学品转化为有价值的多碳产品，有研究在TiO_2上构筑原子分散的钡修饰的受阻路易斯酸碱对(FLP)界面。该FLP协同活化EG与甲醇，将EG解离能垒降至1.36 eV并抑制自偶联，以81.8%的碳选择性实现了C_3产物的合成[69]。



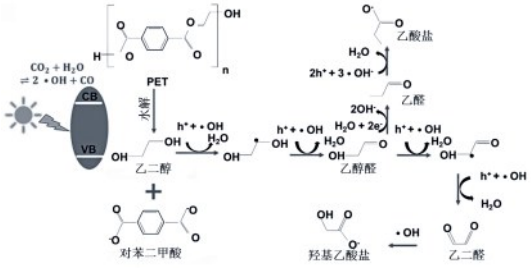
(a) 不同体系光催化产氢以及CO_2还原[65]



(b) 废弃PET塑料降解与CO_2光还原[68]



(c) CO_2与PET共升级制合成气与乙酸盐[70]



(d) CO_2转化和PET光降解途径[71]

图9 光催化C1分子耦合废塑料升级回收示意图

Fig.9 Photocatalytic C1 molecule-coupled waste plastic upcycling schematic

光催化协同升级回收所蕴含的价值还体现在它所展现出来的产物可调控性与系统兼容性，这拓展了废弃物升级转化产物的多样性边界。Zhang等[70]通过对催化剂的能带结构以及表面电子态进行调控，进而定向引导电子和空穴参与到不同的化学键断裂与重组路径当中。如图9(c)所示，$Zn_xCd_{1-x}S$光催化剂连续调节Zn/Cd摩尔配比，不仅能调控导带与价带电位，还能优化电子-空穴分离与传输。还原端可调控CO_2还原与质子还原的竞争速率，实现合成气定向联产；氧化端的光生空穴与羟基自由

基协同可将PET链氧化为高价值的乙酸[70]。在高熵氧化物($BaTiNbTaZnO_9$)体系中,引入具有空轨道的d^0阳离子(Ti、Nb、Ta)作电子受体、d^{10}阳离子(Zn)作电子供体,并由Ba引入路易斯碱位点强化CO_2吸附,可实现超过95%的选择性产出CO,同时空穴氧化端将PET重整为TPA、EG和乙酸等多种产物(图9(d))[71]。此外,在MOF衍生物修饰的TiO_2异质结体系中,废弃PP降解产生的乙酸等中间体借助氧化过程中的超共轭效应提供质子和电子,取代传统牺牲剂,提升CO_2向甲酸转化收率[72]。这些策略不仅证实了协同转化的技术可行性,还为构建兼具环境修复与高价值化学品多元定制功能的多相催化体系,提供了理论参考。

3.2 电催化体系下的废塑料升级回收

在全球气候变暖以及废塑料污染日益严峻的背景下,电催化CO_2还原技术能够利用可再生电能将温室气体转化为高附加值化学品,但规模化应用长期受阳极水氧化析氧反应(OER)制约:热力学平衡电位高、动力学迟缓[73]。为了打破这一严重的能量耗散瓶颈,寻找一种在热力学上更具优势的氧化反应来替代OER,就成为了提高电解系统整体能量转化效率的核心策略[74]。其中,以废塑料作为阳极反应物展现出了“以废治废”的潜力。PET作为全球消费量最大的聚酯塑料之一,在碱性条件下可高效解聚为高纯度TPA和EG[75],将EG作为阳极电催化氧化(EGOR)底物可显著降低阳极工作电位。例如,采用$Ni_{0.33}Co_{0.67}(OH)_2$/NF作为阳极证实其工作电位比常规OER降低了135 mV[76]。研究表明,在特定电流密度下用PET水解产物氧化替代OER,无膜电解槽输入能量可减少约65%[77]。这种阳极替代策略不仅克服了高耗能壁垒,还能实现废塑料高效降解与升级回收,将环境污染治理与碳基燃料绿色合成深度融合。

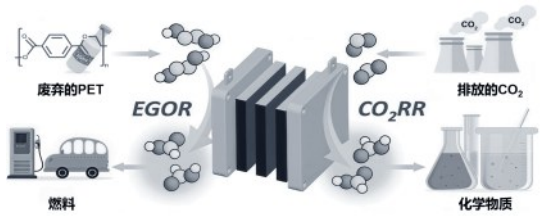
电解槽两端电极的催化机制与产物选择性,是决定整个系统经济价值的核心。如图10(a)所示,废弃的塑料瓶和排放废气中的CO_2在电催化作用下转化为汽车燃料以及高附加值化学品[77]。以尖晶石结构的$NiCo_2O_4$为例,催化剂表面的Ni^{2+}被氧化为Ni^{3+},EG脱质子形成醇盐中间体,C–C断裂直接生成甲酸盐,而未完全反应的中间体,也可通过Cannizzaro反应来生成微量的副产物(图10(b))[75]。为加速脱质子过程,可通过水热合成–硫化–退火工艺在$NiCoS_x$/NF中构建Ni–O活性位点,在大电流下实现高达92.4%的法拉第效率[78]。此外,利用稀土掺杂构建的Er–CoNiP催化剂,通过4f–2p–3d梯度轨道耦合调控电子结构,显著降低了*$CH_2OHCOOH$的C–C键解离能垒,法拉第效率达97.83%,技术经济预测每吨回收废PET净利润达498美元[79]。阴极区,CO_2在铋基或锡基催化剂上还原,如PET衍生Bi/Bi_2O_3异质结中Bi_2O_3与Bi界面电子转移使Bi保持高价态(图10(c)),增强对关键中间体的吸附作用,引导CO_2高选择性还原为甲酸盐[80]。在该系统中,阳极废塑料氧化与阴极温室气体还原均指向高价值的甲酸/甲酸盐,避免阴阳两极不同产物混合的分离难题,极大提高碳原子利用率[75,81]。

实验室规模的机理研究已对PET与CO_2成对电解的高效性进行了验证,但推进工业化需突破大电流下传质与稳定性瓶颈。传统H型电解池因流体动力学受限,反应物补充不足,导致深层活性位点失效、选择性下降。如图10(d)所示,以CP|CoPPc作为阴极,NF|Co–MOF–74作为阳极,中间用阴离子交换膜(AEM)对物质进行隔离的电解池,可有效克服H型电解池的传质受限问题,使电解反应可以在更高的电流密度下运行[82]。未来应从电解池构型优化、电极结构设计、电解液调控等方面入手,推动电催化废塑料降解耦合CO_2还原的规模化、连续化工业应用。

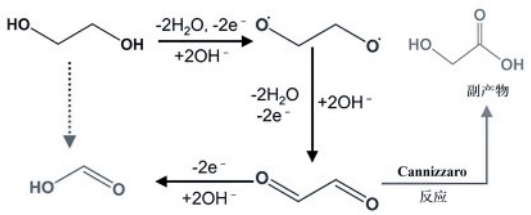
4 总结与展望

本综述对C1资源与废塑料协同转化的核心优势及其反应机理,进行了系统性的总结与梳理。通过对串联催化与热力学耦合网络的构建,C1分子充当原位氢供体、溶剂或反应物等多种角色,进而实现了废塑料向含氧化合物以及高价值芳烃的升级回收,这为碳资源的闭环循环提供了理论参考。虽然在反应机理层面以及实验室层面取得了诸多突破,但是废塑料降解耦合C1资源的技术走向工业化,仍然面临着严峻的挑战,可以在以下方面进一步开展研究:

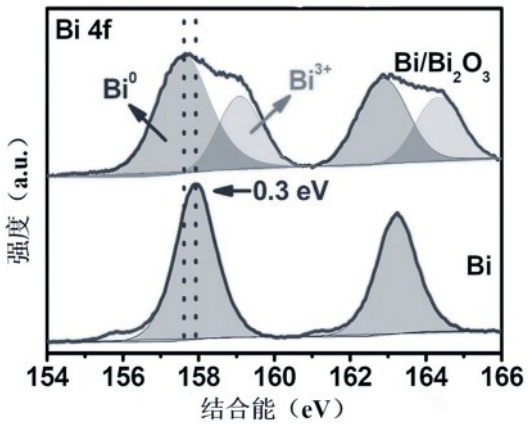
(1)甲烷作为C1资源的重要组成部分,理论含氢量高达25.1 wt%,但气态储运较为困难。同时作为强效温室气体,其直接作为燃料的附加值低且会加剧气候变暖。因此,将甲烷作为原位氢源与废塑料共转化极具前景,但其C–H键非常稳定,活化所需高温与废塑料解聚温区严重失配。实现两者共



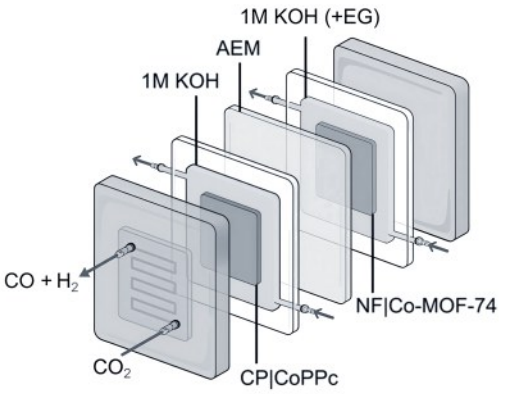
(a) CO_2耦合PET电催化协同反应路径[77]



(b) 乙二醇电化学氧化生成甲酸反应路径[75]



(c) Bi和Bi/Bi_2O_3的高分辨率Bi 4f光谱[80]



(d) 电解池示意图[82]

图10 电催化C1分子耦合废塑料升级回收示意图

Fig.10 Electrocatalytic C1 molecule-coupled waste plastic upcycling schematic

转化需双向破局：微观上，研究Ni基、Fe基等催化剂降低反应活化能垒，从而降低反应温度；宏观上，开发高压连续进料反应器打破多相传质阻力，解决局部过热、相态混合不均的问题，以满足工业连续化生产的需求。

(2)含杂原子废塑料(如PVC、尼龙与聚氨酯等)是废塑料的重要组成部分，这类塑料在热解或催化降解过程中易释放HCl等腐蚀性/毒性气体，不仅会使催化剂失活，还会严重腐蚀反应器，导致其单独化学回收的成熟度低于PE、PP、PET等塑料。而C1耦合废塑料整体上尚属新兴体系，早期研究倾向于选择降解行为更可控、催化体系更成熟的PET、PE、PP等塑料，以优先验证C1耦合策略的可行性。随着反应机理与催化剂设计经验的积累，未来含氮/含卤废塑料与C1分子的耦合转化也有望逐步成为新的研究热点。

(3)不同耦合体系各具优势：甲醇/甲酸可作为液态有机氢载体替代高压氢气，在集中氢源难获取、高压氢储运条件受限的场景下具有重要潜力；大型化工园区富产的CO/CO_2尾气则可作为C1原料，与废塑料升级回收过程形成耦合。然而，各体系仍面临挑战。例如，在CO_2加氢制甲醇耦合PET甲醇解的过程中，体系中大量H_2可能引发PET直接氢解，与耦合体系形成竞争，需通过调控催化剂活性位点和反应条件等途径以提高目标产物选择性；在聚烯烃芳构化耦合CO_2加氢体系中，CO_2目前大多作为氢受体经逆水煤气变换生成CO，其碳原子尚未有效进入芳烃产物，如何设计催化路径以实现CO_2的碳资源高效利用，是值得研究的重要问题；对于甲醇/甲酸原位供氢体系，废塑料加氢的反应路径仍缺乏系统调控策略。相信随着研究的深入，上述挑战将逐步得到突破。

参考文献

[1] Schade A, Melzer M, Zimmermann S, et al. Plastic waste recycling—a chemical recycling perspective[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, **12**(33): 12270-12288.

[2] Jones-Williams K, Rowlands E, Primpke S, et al. Microplastics in Antarctica—a plastic legacy in the Antarctic snow?[J]. Science of the Total Environment, 2025, **966**: 178543.

[3] Seewoo B J, Goodes L M, Thomas K V, et al. How do plastics, including microplastics and plastic-associated chemicals, affect human health?[J]. Nature Medicine, 2024, **30**(11): 3036-3037.

[4] Geyer R, Jambeck J R, Law K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. Science Advances, 2017, **3**(7): e1700782.

[5] Jambeck J R, Geyer R, Wilcox C, et al. Plastic waste inputs from land into the ocean[J]. Science, 2015, **347**(6223): 768-771.

[6] Verma R, Vinoda K S, Papireddy M, et al. Toxic pollutants from

plastic waste—a review[J]. Procedia Environmental Sciences, 2016, **35**: 701-708.

[7] 杨双桥, 韦宝杰, 徐大伟, 等. 铝塑复合包装的应用及废弃物回收利用新技术[J]. 化工学报, 2022, **73**(8): 3326-3337.
Yang S Q, Wei B J, Xu D W, et al. Application of aluminum-plastic packaging and new recycling technology of the waste[J]. CIESC Journal, 2022, **73**(8): 3326-3337.

[8] 付东龙, 冯冠晴, 徐心泉, 等. 塑料催化资源化利用研究进展[J]. 化工进展, 2025, **44**(5): 2758-2766.
Fu D L, Feng G Q, Xu X Q, et al. Recent advances in catalytic conversion of waste plastics[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, **44**(5): 2758-2766.

[9] 肖皓宇, 杨海平, 张雄, 等. 塑料催化热解制备高附加值产品的研究进展[J]. 化工学报, 2022, **73**(8): 3461-3471.
Xiao H Y, Yang H P, Zhang X, et al. Recent progress of catalytic pyrolysis of plastics to produce high value-added products[J]. CIESC Journal, 2022, **73**(8): 3461-3471.

[10] Solis M, Silveira S. Technologies for chemical recycling of household plastics—a technical review and TRL assessment[J]. Waste Management, 2020, **105**: 128-138.

[11] Laherrère J, Hall C A S, Bentley R. How much oil remains for the world to produce? Comparing assessment methods, and separating fact from fiction[J]. Current Research in Environmental Sustainability, 2022, **4**: 100174.

[12] Guo Z Q, Wu J, Wang J H. Chemical degradation and recycling of polyethylene terephthalate (PET): a review[J]. RSC Sustainability, 2025, **3**(5): 2111-2133.

[13] Millucci F, Germani R, Colelli L, et al. Overcoming hydrophobicity with water enables ultrafast hydrolysis of waste polyethylene terephthalate at very mild conditions[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2026, **65**(1): e14136.

[14] Yu Y K, Zhang Y F, Zhu S M, et al. Cost-effective and low-carbon scalable recycling of waste polyethylene terephthalate through bio-based guaiacol-enhanced methanolysis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, **64**(28): e202503469.

[15] Jain A, Soni R K. Spectroscopic investigation of end products obtained by ammonolysis of poly (ethylene terephthalate) waste in the presence of zinc acetate as a catalyst[J]. Journal of Polymer Research, 2007, **14**(6): 475-481.

[16] Liang J H, Fu J X, Lin H W, et al. Valorization of polyethylene terephthalate wastes to terephthalamide via catalyst-free ammonolysis[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, **132**: 578-587.

[17] Poderyte M, Lima R, Golbækdal P I, et al. Repurposing polyethylene terephthalate plastic waste to capture carbon dioxide [J]. Science Advances, 2025, **11**(36): eadv5906.

[18] Sun Z H, Wang K Z, Chen C, et al. Inverse Al-ZrO_2/Cu catalysts enable the on-purpose production of separable *para*-xylene and ethylene glycol from PET wastes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2026, **148**(11): 11822-11833.

[19] Dai L L, Zhou N, Lv Y C, et al. Pyrolysis technology for plastic waste recycling: a state-of-the-art review[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2022, **93**: 101021.

[20] Anuar Sharuddin S D, Abnisa F, Wan Daud W M A, et al. A review on pyrolysis of plastic wastes[J]. Energy Conversion and Management, 2016, **115**: 308-326.

[21] Yu S J, Han P J, Li H Y, et al. Light bulb-inspired high-temperature catalytic depolymerization of polyolefin plastic with high monomer selectivity[J]. Nature Communications, 2025, **16**: 10494.

[22] Peng Y J, Wang Y P, Ke L Y, et al. A review on catalytic pyrolysis of plastic wastes to high-value products[J]. Energy Conversion and Management, 2022, **254**: 115243.

[23] Xu Y P, Deng G C, Dong Z W, et al. Interfacial engineering of zeolite-based multicomponent catalysts enables synergistic acid - diffusion coupling for efficient polyolefin upcycling[J]. ACS Catalysis, 2026, **16**(10): 9555-9568.

[24] Sun J K, Dong J H, Gao L J, et al. Catalytic upcycling of polyolefins[J]. Chemical Reviews, 2024, **124**(16): 9457-9579.

[25] Hibbitts D D, Flaherty D W, Iglesia E. Effects of chain length on the mechanism and rates of metal-catalyzed hydrogenolysis of n-alkanes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, **120**(15): 8125-8138.

[26] Weitkamp J. Catalytic hydrocracking—mechanisms and versatility of the process[J]. ChemCatChem, 2012, **4**(3): 292-306.

[27] Clark R A, Shaver M P. Depolymerization within a circular plastics system[J]. Chemical Reviews, 2024, **124**(5): 2617-2650.

[28] Genta M, Iwaya T, Sasaki M, et al. Depolymerization mechanism of poly(ethylene terephthalate) in supercritical methanol[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, **44**(11): 3894-3900.

[29] Zhang Y T, Gao J, Jiang C, et al. Copper-supported catalysts for sustainable PET depolymerization: a cost-effective approach towards dimethyl terephthalate (DMT) production[J]. Green Chemistry, 2024, **26**(11): 6748-6759.

[30] Pham D D, Cho J. Low-energy catalytic methanolysis of poly (ethyleneterephthalate) [J]. Green Chemistry, 2021, **23**(1): 511-525.

[31] Hu N, Su L J, Li H Y, et al. Degradation of polycarbonate waste to recover bisphenol A and dimethyl carbonate using urea as a cheap green catalyst[J]. Green Chemistry, 2024, **26**(17): 9378-9387.

[32] Fehér Z, Németh R, Kiss J, et al. A silica-supported organocatalyst for polycarbonate methanolysis under mild and economic conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **485**: 149832.

[33] Kumari K, Krishnan V. Chemical conversion of polylactic acid into methyl lactate by methanolysis using copper-supported ceria as an efficient and reusable catalyst[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, **13**(42): 17740-17752.

[34] Guo Z B, Chen H Y, Tian S H, et al. Upcycling PET plastics with methanol into lactic acid and 1, 4-cyclohexanedicarboxylic acid [J]. Engineering, 2026, **58**: 64-70.

[35] Niermann M, Drünert S, Kaltschmitt M, et al. Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs)—techno-economic analysis of LOHCs in a defined process chain[J]. Energy & Environmental Science, 2019, **12**(1): 290-307.

[36] Gao Z W, Ma B, Chen S, et al. Converting waste PET plastics into automobile fuels and antifreeze components[J]. Nature Communications, 2022, **13**: 3343.

[37] Gang C, Tian J Q, Ma B, et al. Unlocking high-concentration PET upcycling via site-decoupled copper catalysis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, **64**(48): e202516357.

[38] Helmer R, Borkar S S, Li A J, et al. Tandem methanolysis and

catalytic transfer hydrogenolysis of polyethylene terephthalate to *p*-xylene over Cu/$ZnZrO_x$ catalysts[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, **64**(4): e202416384.

[39] Liu H Y, Zhang J, Gu J, et al. Mechanistic insight into the hydrogen transfer pathway for selective upcycling of PET to arenes [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, **425**: 138924.

[40] Lee M H, Kim J H, Hwang Y K, et al. Ir(triNHC)-catalyzed upcycling of waste PET for lactic acid production with sustainable isolation via bipolar membrane electrodialysis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, **63**(36): e202410003.

[41] Lee J, Kwon T, Kang K H, et al. Tandem catalysis for plastic depolymerization: *in situ* hydrogen generation via methanol aqueous phase reforming for sustainable polyethylene hydrogenolysis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, **64**(15): e202420748.

[42] Preuster P, Papp C, Wasserscheid P. Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs): toward a hydrogen-free hydrogen economy[J]. Accounts of Chemical Research, 2017, **50**(1): 74-85.

[43] Shen Z Q, Jia Z X, Gao L, et al. CO_2-enhanced methanolysis: a sustainable route for the depolymerization of PLA and PET-rich mixed plastic waste[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2025, **204**: 108128.

[44] Yang Y, Sharma S, Di Bernardo C, et al. Catalytic fabric recycling: glycolysis of blended PET with carbon dioxide and ammonia[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, **11** (30): 11294-11304.

[45] Zhang Q, Wang N, Hu C Y, et al. CO_2 catalyzed recycling of polyester and polycarbonate plastics[J]. Green Chemistry, 2024, **26** (24): 11976-11983.

[46] Luo C, Cen Z Y, Wen W L, et al. Integrated conversion of polyesters, CO_2, and glycerol via ethylene oxide-mediated tandem process[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, **64** (52): e16172.

[47] Araújo T P, Mitchell S, Pérez-Ramírez J. Design principles of catalytic materials for CO_2 hydrogenation to methanol[J]. Advanced Materials, 2024, **36**(48): 2409322.

[48] Li Y W, Wang M, Liu X W, et al. Catalytic transformation of PET and CO_2 into high-value chemicals[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, **61**(10): e202117205.

[49] Liu D X, Zhu S M, Mei Q Q. Carbonylolysis of waste polyesters into high-value organic acids[J]. Nature Communications, 2026, **17**: 2279.

[50] Guo Z B, Li Y C, Wang M, et al. Catalytic upcycling of PET: from waste to chemicals and degradable polymers[J]. Accounts of Chemical Research, 2025, **58**(20): 3184-3194.

[51] Gao R L, Mao S J, Lu B, et al. Efficient upcycling of polyolefin waste to light aromatics via coupling C - C scission and carbonylation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, **64**(22): e202424334.

[52] Gao R L, Liu W C, Lu B, et al. Noble metal-free low-temperature aromatization of polyethylene waste for high-quality fuel production[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, **64** (39): e202506815.

[53] Ding Y, Zhang S C, Liu C, et al. CO_2-facilitated upcycling of polyolefin plastics to aromatics at low temperature[J]. National Science Review, 2024, **11**(5): nwae097.

[54] Zhang X S, Jiang Y, Kong G, et al. CO_2-mediated catalytic upcycling of plastic waste for H_2-rich syngas and carbon nanomaterials[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, **460**: 132500.

[55] Zhang X S, Wang K J, Liu F Q, et al. Upcycling of hazardous plastic waste by CO_2 transformation-enhanced steam reforming over MgO-promoted Ni/C bifunctional catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **484**: 149644.

[56] Saad J M, Williams P T. Manipulating the H_2/CO ratio from dry reforming of simulated mixed waste plastics by the addition of steam[J]. Fuel Processing Technology, 2017, **156**: 331-338.

[57] Diao Y N, Hou C X, Yun T Q, et al. Synergistic bifunctional catalysis and plasma activation for valorizing polypropylene and CO_2 to gasoline-range olefins[J]. Chemical Engineering Journal, 2026, **532**: 174466.

[58] Luo C L, Liu S, Haque M E, et al. Balancing polyolefins waste and CO_2 upcycling via microwave-stimulated oxygen dynamics[J]. Chemical Engineering Journal, 2026, **531**: 174021.

[59] Zou Q Z, Long T R, Fang R Q, et al. Atomic Cu - O - Zr sites for highly selective production of *p*-xylene from tandem upcycling of PET and CO_2[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, **64**(30): e202507309.

[60] Liu Y Y, Ma B, Tian J Q, et al. Coupled conversion of polyethylene and carbon dioxide catalyzed by a zeolite-metal oxide system[J]. Science Advances, 2024, **10**(15): eadn0252.

[61] Tanks J, Tamura K. Room-temperature material recycling/ upcycling of polyamide waste enabled by cosolvent-tunable dissolution kinetics[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, **64**(31): e202502474.

[62] Chen M G, Sun Z H, Wang K Z, et al. Formic acid-driven upcycling of waste PLA into propionic acid and its derivatives[J]. Chemical Engineering Journal, 2026, **532**: 174472.

[63] Hongthong S, Leese H S, Chuck C J. Valorizing plastic-contaminated waste streams through the catalytic hydrothermal processing of polypropylene with lignocellulose[J]. ACS Omega, 2020, **5**(32): 20586-20598.

[64] Wang Y Q, Hu Q K, Qian S R, et al. CO-promoted polyethylene hydrogenolysis with renewable formic acid as hydrogen donor[J]. Nature Communications, 2025, **16**: 7821.

[65] Ya Z Y, Zhang S B, Xu D, et al. Coupling plastic upgrading and photocatalysis: catalytic mechanisms and design principles[J]. ACS Catalysis, 2025, **15**(7): 5339-5369.

[66] Liu F, He Y, Li P F, et al. Upcycling waste polyethylene and polypropylene into carbon oxides and hydrocarbons via a mechanochemistry-photocatalysis combined technology under mild conditions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2026, **18** (1): 1208-1217.

[67] Li W, Feng Q Y, Wu Z Y, et al. Light-driven coupled upcycling of polyethylene and CO_2 to aromatics over zeolite - Ni/CeO_2 composite catalysts[J]. ChemSusChem, 2026, **19**(11): e70802.

[68] Li M, Zhang S B. Coupling waste plastic upgrading and CO_2 photoreduction to high-value chemicals by a binuclear Re - Ru heterogeneous catalyst[J]. ACS Catalysis, 2024, **14**(9): 6717-6727.

[69] Wang W, Tang Y H, Su Z Z, et al. Lactic acid photosynthesis via C - C cross-coupling over atomically dispersed Ba[J]. Nature Communications, 2026, **17**: 6984.

[70] Zhang Y, Qi M Y, Conte M, et al. Efficient photoredox co-upcycling of CO_2 and plastic waste by band-gap-engineered

$Zn_xCd_{1-x}S$ catalyst[J]. ACS Materials Letters, 2025, **7**(1): 359-367.

[71] Nguyen T T, Nakamura J, Edalati K. Pollutants to products: a tailored multicomponent photocatalyst for simultaneous CO_2 and plastic waste conversion[J]. Small, 2026, **22**(18): e13379.

[72] Qin J X, Xie J, Zheng Y, et al. Construction of Co-MOF-derivative modified TiO_2 photocatalyst with uniform Co site: a synergistic route for CO_2 reduction and waste polypropylene plastic treatment[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, **13**(3): 116767.

[73] Zulfiqar F, Arshad F, Haq T U, et al. Electro-synthesis of valuable products by coupling energy-saving anodic alcohol oxidation reaction with cathodic CO_2 reduction reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, **80**: 1317-1327.

[74] Furqan C M, Guo X Y, Javed M H, et al. Electrocatalytic upcycling of PET waste to chemical products and fuels coupled with cathodic reactions[J]. Small, 2025, **21**(43): e06556.

[75] Wang J Y, Li X, Wang M L, et al. Electrocatalytic valorization of poly(ethylene terephthalate) plastic and CO_2 for simultaneous production of formic acid[J]. ACS Catalysis, 2022, **12**(11): 6722-6728.

[76] Kim S Y, Im H, Chhetri K, et al. Integrated upcycling of PET waste via ethylene glycol oxidation and CO_2 electroreduction: full-cell demonstration with techno-economic and environmental assessments[J]. Green Chemistry, 2026, **28**(26): 11120-11134.

[77] Yu X, Rabiee H, Dutta A, et al. Upcycling CO_2 and PET waste: ampere-level formate electrosynthesis in an integrated electrolyzer [J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, **147**(45): 41481-41491.

[78] Chen T, Hu Q Z, Wu C, et al. Ultralow-coordinated Ni species boosting paired electrosynthesis of formate from waste plastic and carbon dioxide[J]. Journal of Energy Chemistry, 2025, **107**: 285-295.

[79] Liu X, Zhang R, Zhang Y X, et al. Facilitating C–C cleavage via constructing 4f-2p-3d gradient orbital coupling for ethylene glycol electro-oxidation[J]. Advanced Energy Materials, 2026, **16** (23): e70926.

[80] Ma F H, Li Z Q, Hu R M, et al. Electrocatalytic waste-treating-waste strategy for concurrently upgrading of polyethylene terephthalate plastic and CO_2 into value-added formic acid[J]. ACS Catalysis, 2023, **13**(21): 14163-14172.

[81] Qiu J H, Jing Z X, Zhan D P, et al. Boosted production of formate via paired electro-reforming of poly (ethylene terephthalate) plastic and CO_2 reduction[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **519**: 165447.

[82] Rojas-Luna R, Cousins L S, Germaney R, et al. Coelectrolysis of PET and CO_2 using an electrochemically restructured Co-MOF-74 anode and a polymeric co-phthalocyanine cathode[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2026, **18**(4): 6937-6951.