北京大学探讨塑料废弃物升级转化的催化策略

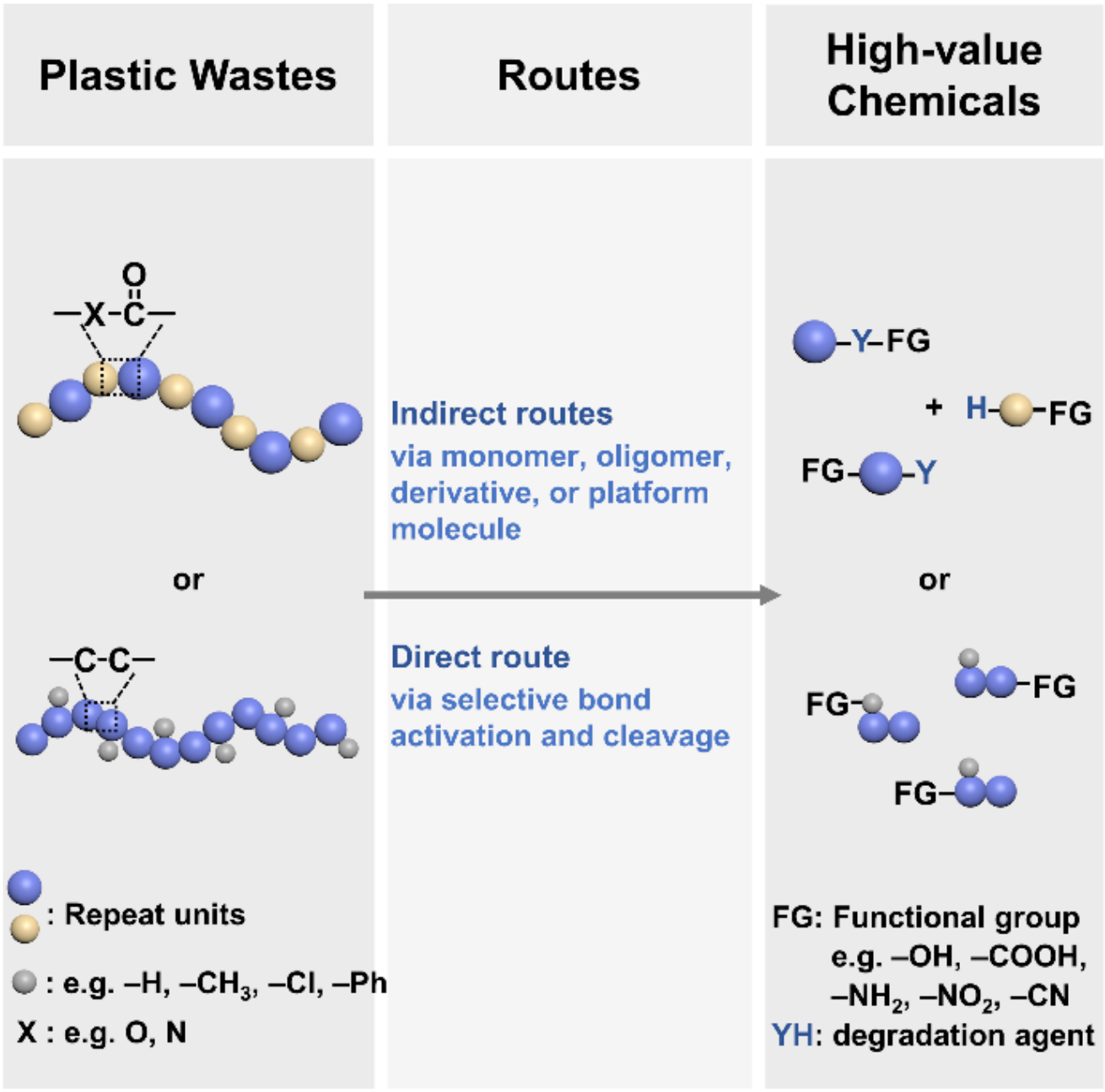
作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/19988.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

北京大学探讨塑料废弃物升级转化的催化策略。
2022年9月7日，北京大学马丁教授在Chem期刊上发表了一篇题为Catalytic strategies for upvaluing plastic wastes的前瞻性文章。

该文章探讨了构建解聚及转化塑料高分子为高附加值化学品催化路线的三种策略，提供了未来以塑料废弃物为原材料发展催化升级路线的新的可能性。论文通讯作者是马丁、王蒙;第一作者是张梅琦。



现如今，塑料废弃物已逐渐成为化石燃料、CO2、生物质外的另一类重要的碳资源，在分子水平上探索塑料高分子的化学转化过程，有助于寻找合理处置塑料废弃物的方案，是缓解塑料制品大量生产并大量废弃所导致能源及环境问题的重要基础。借助催化手段能够高效、高选择性地实现塑料高分子的升级转化为燃料、小分子化学品、其他高分子材料、碳材料等过程。本文关注于将塑料高分子解聚并升级转化为小分子高值化学品的过程，基于反应路线上是否存在明确的、特定的中间体分子以及该中间体的种类，讨论了如下三种催化策略：(1)首先将高聚物解聚为相应单体或低聚物(或者它们的衍生物)，进而将单体或低聚物(或衍生物)转化为高值化学品;(2)首先将高聚物降解为CO2、CH4、甲酸、甲醇等平台小分子，进一步转化平台小分子为高值化学品;(3)基于特定化学键的活化与断裂，直接转化塑料高分子。

路线1：以单体或低聚物(或者它们的衍生物)为解聚与转化的中间体

聚合物高分子可以在一定条件下解聚为相应单体或低聚物(或者它们的衍生物)，例如通过溶剂解能够将聚酯、聚醇酸等解聚为单体或其衍生物，通过催化热解、烷烃复分解等过程能够将聚烯烃等解聚为单体或低聚物(或衍生物);再经过催化加氢、氨化、氧化、氢甲酰化等过程能够进一步提升这些解聚产物的价值(图1A，1B)。例如，该课题组通过耦合CO2加氢制甲醇、PET甲醇醇解及醇解产物加氢过程，实现了两种废弃物PET和CO2的共转化(Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2022, 61, e202117205);通过PLA氨解、乳酰胺水解、乳酸铵脱氢-胺化-
再加氢步骤，在无外加氢气的条件下实现了由PLA高效制备丙氨酸的过程(J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 16358-16363)。这些过程为实现循环经济增添了新的选择。

路线2：以平台小分子为解聚与转化的中间体

在特定条件下，某些塑料高分子可以缓慢降解为CO2、CH4、H2O等小分子;而CO2、CH4、甲酸、甲醇等C1小分子的活化与转化已经被广泛而深入地探究。寻找能够高效、高选择性降解塑料高分子为平台小分子的催化体系，再结合平台小分子合成高值化学品的成功经验，有望实现以平台小分子为中间体的塑料高分子升级转化(图1C)。最近，以CO2为中间体，光催化转化塑料高分子为乙酸或合成气的路线已被报道，以CH4等其他平台小分子为中间体的转化过程也十分值得研究。

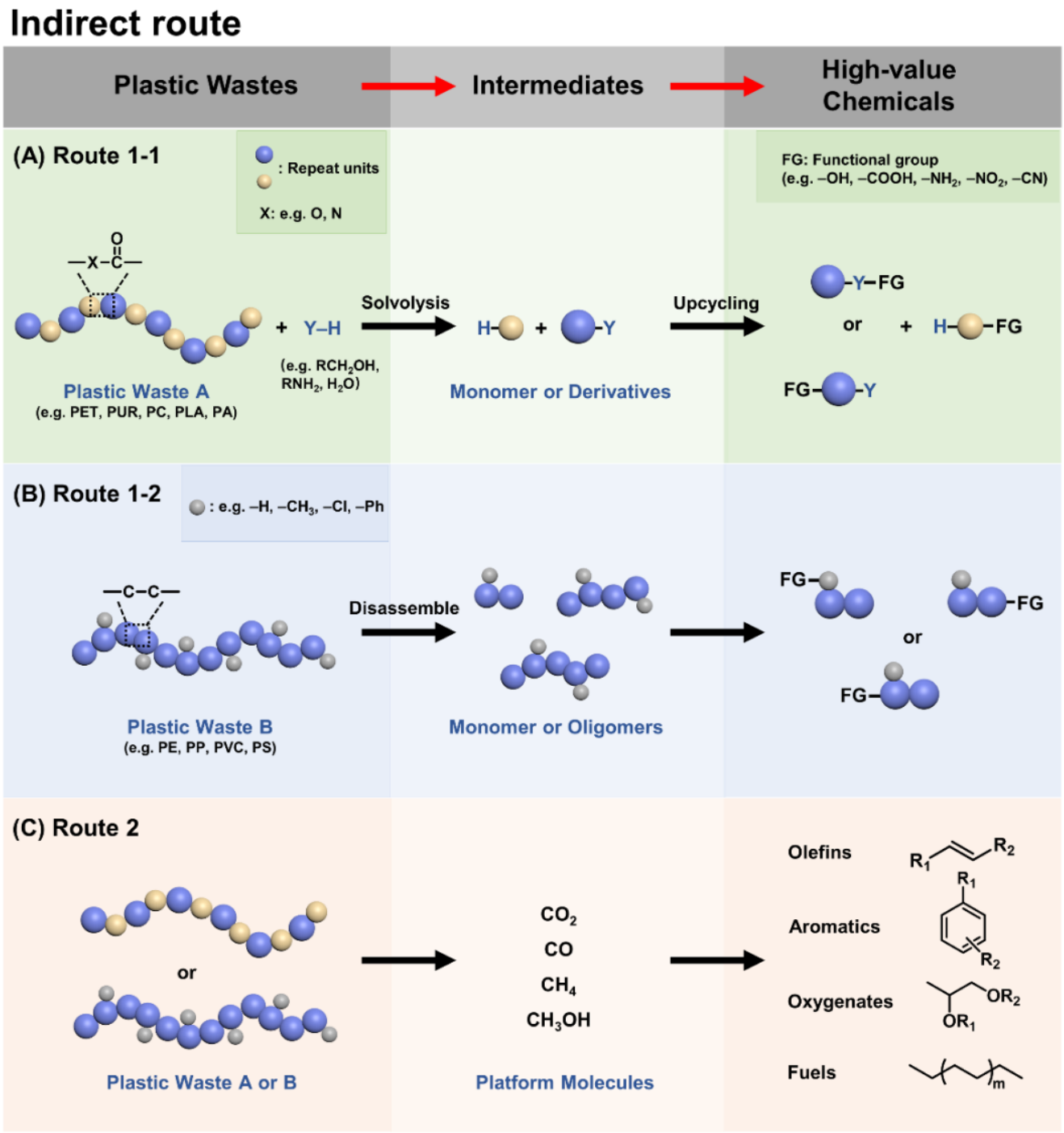


图1：间接催化转化路径

路线3：直接催化转化

微观上，塑料高分子为具有高度重复的结构单元(单体)间以特定化学键(C – C, C – O, C – N等)相连而成的长链，提供了针对单体内或单体间的某种化学键进行精准活化与精确断裂，直接转化聚合物并高选择性得到有价值的产物的可能性。例如，通过单体内或单体间的C – C，C – O，C – N等化学键的氢解能够有效实现聚烯烃、聚酯、聚酰胺等的解聚(图2A)。聚烯烃、聚苯乙烯、聚氯乙烯等以C – C键为主链的聚合物在实际塑料制品中应用广泛，针对其中惰性化学键进行活化

以实现高分子向高值化学品的转化既是挑战也是机会。除了通过氢解和芳构化一锅催化转化PE为长链烷基芳烃，还可以在解聚过程中引入O、N、S、P、B、卤素等杂原子，直接转化聚合物为具有更高价值的化学品(图2C)。例如，最近该课题组首次报道了借助多相光催化作用，实现PS直接氧化高效制备苯甲酸等芳香含氧化学物的过程(Nat. Commun. 2022, 13, 4809)。此外，通过C – H键功能团化引发相邻C – C键的弱化及断裂从而转化聚合物为高值化学品也是非常可行但尚待探究的策略(图2C)。

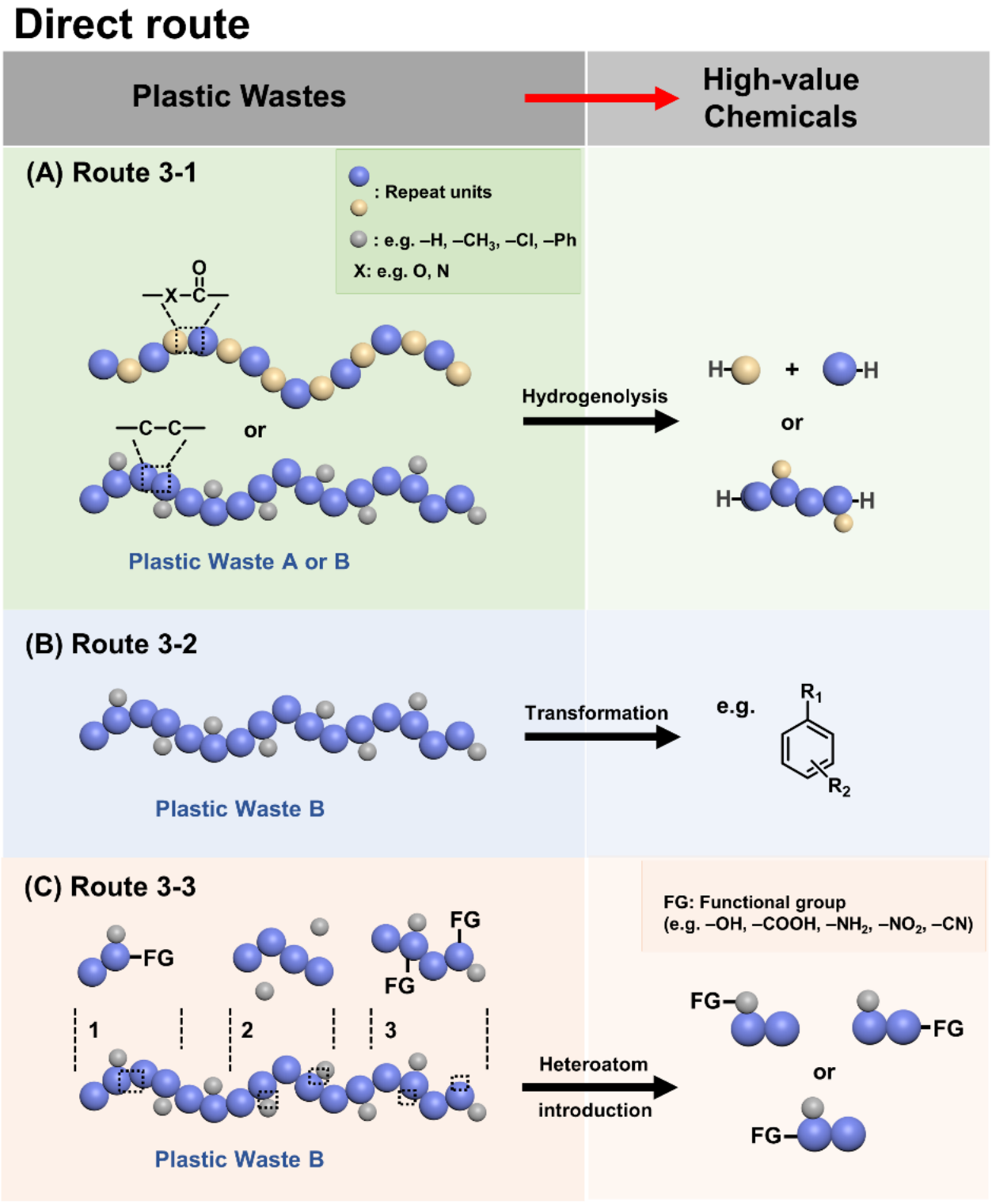


图2：直接催化转化路径

本文从催化路线的角度探讨了解聚及转化塑料高分子为高附加值化学品的三种策略(以单体/低聚物/衍生物为中间体、以平台小分子为中间体、直接催化转化)。此外，本文中未探讨的传质/传热

、催化剂中毒等问题仍需要大量研究来深入认识并克服。还需提及的是，实际体系中塑料废弃物通常为混合物的状态，亟待结合多种催化技术来处理这些复杂的多组分体系。(来源：科学网)

相关论文信息：https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.08.004

作者：马丁等 来源：《化学》

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发