

# 化学回收打破塑料循环“魔咒”

■本报记者 李惠钰

台风“烟花”过后,大量“白色垃圾”被海洋“吐”在了上海的江面上,成堆的塑料泡沫、塑料袋、矿泉水瓶……让原本美丽的滨江森林公园一夜之间沦为垃圾场。

据统计,全球每年约有 480 万~1270 万吨塑料被排放到海洋,并随着洋流扩散到世界各地,有的还会沉到海底最深处,甚至是马里亚纳海沟。

面对这一全球污染危机,开发新方法实现塑料回收和升级再造,成为当下研究热点。近日,国内外几个重磅进展的接连发布,为塑料循环经济带来曙光。

8 月 13 日,美国康奈尔大学高分子化学家 Geoffrey W. Coates 课题组在《科学》发文,他们以溴化钨为催化剂,将聚缩醛塑料定量转化为单体,实现了塑料的闭环回收。

8 月 18 日,清华大学化学系副教授段昊泓课题组在《自然—通讯》发文,他们使用储量丰富的金属基催化剂,将生活中常见的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑料,升级转化为价值更高的化学材料和氢燃料。

多项研究表明,在催化技术的推动下,化学回收有望打破塑料循环“魔咒”,让数以亿吨的“白色垃圾”变废为宝。

吴泓课题组在《自然—通讯》发文,他们使用储量丰富的金属基催化剂,将生活中常见的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑料,升级转化为价值更高的化学材料和氢燃料。

多项研究表明,在催化技术的推动下,化学回收有望打破塑料循环“魔咒”,让数以亿吨的“白色垃圾”变废为宝。

## 塑料回收 催化有方

塑料是以单体为原料,通过加聚或缩聚反应聚合而成的高分子化合物。中国科学院院长春应用化学研究所研究员王献红告诉《中国科学报》,目前废弃塑料的处理方式主要是焚烧、填埋,只有极少部分(低于 10%)采用回收后物理或化学处理。物理处理只能以牺牲产品性能为代价降级使用,而绝大多数化学处理效率则很低,缺乏大规模应用的竞争力。

王献红对记者表示,为解决废弃塑料的再利用问题,一个新的概念迅速得到全世界高分子科学界的关注,该方法通过设计特定的单体合成高分子材料,再将其直接转化为原单体,从而实现资源循环和同级使用。

Coates 课题组采用的就是这种方法。在论文中,他们提出了一种“可逆钝化阳离子开环聚合”策略,以溴化钨为催化剂,卤代甲基醚为引发剂,在质子捕捉剂(大位阻有机碱)下,成功得到分子量高达 22 万的聚缩醛,其力学性能媲美商业化聚烯烃,且具有高达 98%的单体(1,3—二氧环戊烷)回收率。

“聚缩醛通常采用阳离子聚合方法得到,但是分子量较低(< 2 万),因此聚缩醛的力学性能很差,无法实际应用。Coates 课题组能够将高分子量聚缩醛定量转化为单体,为废弃塑料的化学利用带来了曙光。”王献红评价道。

对于塑料的化学回收,除了直接转化回单体,还可以将其升级再造,段昊泓课题组采取的路径就是后者。他们使用地球储量丰富的镍基和钴基催化剂,实现了高效升级回收高产物选择性,使得产物容易分离。经过电解和产物分离,PET 塑料在室温下就可转化为价值更高的产品,如二甲酸钾(常用于饲料)以及氢燃料。

“从化学的角度,PET 是一种聚酯塑



图片来源:视觉中国

“麦肯锡咨询公司在一项研究中提出,到 2030 年,全球塑料的回收利用率有望提高到 50%。化学回收的比例可能上升到 17%左右,相当于回收大约 7400 万吨废弃塑料。

料,很容易通过水解得到它的单体,但是单体的分离需要很高的成本,这是限制其产业化的主要原因。”论文第一作者、清华大学博士后周华告诉《中国科学报》,他们将 PET 升级回收为化学材料和燃料,也表明了以电化学升级回收策略清除塑料垃圾的潜力。

## 产业化仍存阻碍

相比机械回收,化学回收重要的优势之一是可以获得原始聚合物的质量、更高的塑料回收率。不过,化学回收虽然能为循环塑料经济助一臂之力,但要想展开大规模应用,每种方法都存在各自的缺陷。

将聚缩醛直接化学转化回单体,单体来源不确定就是一大问题。在王献红看来,“1,3—二氧环戊烷是个特殊单体,如何实现百万吨甚至千万吨的制备依然有很大的不确定性。仍然需要研究新单体的设计,尤其是便于大规模制备的单体”。

不仅如此,王献红对记者表示,从材料性能角度而言,尽管聚缩醛在力学性能上媲美聚烯烃,但其主链存在醚键(—OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, —OCH<sub>2</sub>—),因此抗氧化性、耐老化性都不如聚烯烃,同时耐温性和抗蠕变性也远低于聚烯烃,大大限制了应用

范围。

此外,这种单体的回收工艺也十分复杂。王献红指出,Coates 课题组的研究只是展示了聚缩醛可以直接转为单体这一特征,但其回收过程需要在较高温度(150℃)和有机强酸下进行,这会增加对设备的腐蚀性,提高回收成本。因此,未来仍需要研究单体回收的环保方案,如尝试在弱酸或不加酸的条件下回收。

中国塑料加工工业协会降解塑料专业委员会秘书长翁云宣向《中国科学报》分析指出,在单体回收过程中,多种聚合物甚至各种材料混合在一起,造成回收效率低的问题,这也会影响该技术的规模化应用。此外,回收再利用后如何降低成本,也需要进一步探索。

“任何一项技术从诞生到实现工业化都有一条漫长的路径。”周华告诉记者,通过电催化将废弃 PET 塑料升级再造,从实验室规模迈向工业规模的一个关键在于流动反应器设计和优化。他们实验过程中使用的反应器优点是组装方便,且易于做催化剂活性评价,但缺点是无法用于大规模生产、造价高。

当前,段昊泓课题组正在开发的新型无膜电堆具有成本低、可规模化等优点,已经取得一些重要进展,且研究成果待发表。他们希望通过不断优化催化剂、反应器、操作条件等,最终实现废弃资源转化的工业应用。

## 化学回收未来可期

塑料垃圾不仅是一个全球性的污染问题,还是一种碳含量高、成本低、可在全球范围内获得的原料,循环经济也成为塑料行业未来的发展方向。在催化技术的推动下,化学回收展现出很好的经济前景。

周华表示,通过工艺整合,提高产物价值,使得塑料回收在经济上具有潜在可行性。初步估计,在商业相关电流密度下,每吨废 PET 向上循环的净收入约为 350 美元,展现了废弃 PET 电催化向上循环转化为二甲酸钾、精对苯二甲酸和氢气的经济潜力。

“二甲酸钾具有生物活性,能抑制大肠杆菌、沙门氏菌等有害微生物的繁殖,可以

促进动物生长,是一种理想的非抗生素类饲料添加剂,可替代抗生素促生长剂。”周华说,“随着我国采取立法手段禁止饲料添加抗生素,二甲酸钾在国内具有广阔的应用场景。”

麦肯锡咨询公司在一项研究中提出,到 2030 年,全球塑料的回收利用率有望提高到 50%。化学回收的比例可能上升到 17%左右,相当于回收大约 7400 万吨废弃塑料。

目前,我国还有很多团队致力于研究塑料的化学回收技术,例如,中国科学院上海有机化学研究所研究员黄正团队采用钛配合物和氧化铁复合催化剂,将聚乙烯高选择性转化为液态烷烃;北京大学教授李子臣团队设计出系列苯并硫代己内酯单体,在有机碱催化下可得到力学性能优异的半结晶聚酯,该材料可直接进行本体加热(200℃)回收,单体回收率接近定量(>98%)。

王献红表示,对现有废弃塑料的化学回收是目前很受关注的研究方向,其最大的难点在于塑料制品通常是混合物,同时还有种类繁多、结构复杂的加工和改性助剂,会影响催化剂的活性和选择性。

为此,他建议首先要设计新型单体,发展新型聚合方法,综合改善聚合物的热力学性能,实现规模应用。其次要设计“目标需求型可降解高分子”,根据使用条件、环境的不同,设计合成相应“寿命”的材料。此外还要研究“高度耐受性、特异选择性塑料降解”催化剂,简化塑料回收过程中的分拣、洗涤等后处理工作。

王献红补充道,目前塑料回收再利用体系尚不完善,回收利用成本高昂且附加值较低,为此发展生物降解高分子材料,有助于缓解塑料回收难题。

翁云宣建议,塑料要想实现可持续发展,在源头上就要尽量使用可再生资源制造材料。周华也表示,要以代替化石资源的生物质、二氧化碳及其衍生物为原料制备塑料,新型可降解塑料是未来值得关注的研究方向。

相关论文信息 :<https://doi.org/10.1126/science.abb0626>

<https://doi.org/10.1038/s41467-021-25048-x>

日前,英国石油公司(bp)发布 2021 年版《bp 世界能源统计年鉴》(以下简称《年鉴》),指出 2020 年,全球一次能源消费和因能源使用产生的碳排放量均创 1945 年以来最大跌幅。可再生能源则继续保持强劲增长态势,风能和太阳能实现了有史以来的最大增幅。

《年鉴》指出,2020 年一次能源消费下降 4.5%,为 1945 年以来的最大跌幅;石油消费下降占一次能源消费净减少量的近 3/4,是造成这一跌幅的主要因素;天然气价格跌至多年低点,但其在一次能源中的占比持续上升,达到 24.7%,创下历史新高。同时,2020 年因能源使用而产生的碳排放量下降超过 6%,为 1945 年以来的最大跌幅。

在可再生能源方面,尽管能源需求总量在下滑,但风能、太阳能和水力发电量均有所增长。2020 年,风能和太阳能装机容量迅猛增长,合计达 238 吉瓦,比历史峰值高出 50%。中国是可再生能源增长的最大贡献者(1.0 艾焦),其次是美国(0.4 艾焦),欧洲作为一个地区整体贡献了 0.7 艾焦。

受新冠疫情影响,2020 年成为现代全球能源史上最动荡的一年。bp 首席经济学家戴思攀(Spencer Dale)表示,全球封锁对能源市场造成了巨大影响,因交通和运输需求急剧下降,石油行业遭受的重创尤为突出。

“不过,令人振奋的是,2020 年,可再生能源在全球总发电量中的占比实现了有史以来的 fastest 增长。这一增幅主要源于煤炭发电占比的下滑。可再生能源实现强劲增长、逐步取代煤炭,这一趋势与世界向净零排放过渡的需要相符。”戴思攀说。

《年鉴》还指出,2020 年油价均价 41.84 美元/桶,创 2004 年以来新低。同时,全球石油需求下降 9.3%,跌幅最大的为美国(—230 万桶/天)、欧盟(—150 万桶/天)和印度(—48 万桶/天)。

可再生能源方面,太阳能发电实现 1.3 艾焦的有史以

## 一次能源市场遭受重创 可再生能源再创新高

■本报记者 陈欢欢

来最高增长,增幅 20%。其中风能(1.5 艾焦)对可再生能源增长的贡献最大。太阳能装机容量增长 127 吉瓦,风能装机容量增长 111 吉瓦,几乎是往年最大增幅的两倍。

从发电来看,全球总发电量下降 0.9%,大于 2009 年的跌幅(—0.5%)。而 2009 年是 bp 自 1985 年发布电力数据以来,电力需求下降的唯一年份。可再生能源在发电量中的占比从 10.3%增长至 11.7%。煤炭发电占比则下降 1.3 个百分点,降至 35.1%,为 bp 记录的数据新低。

## ■资讯

### 广州能源研究所助大港油田实现碳减排

**本报讯** 近日,中国科学院广州能源研究所与中国石油大港油田公司战略合作协议签约仪式在广州举行。

根据协议,双方将秉持“真诚合作、共同发展”的理念,强化务实合作,整合优势资源,在能源战略规划、新能源、可再生能源利用等核心技术方面开展合作。

双方还将强化顶层设计,研究制定油田领域实现“双碳”行动方案,携手打造低碳可持续发展油田示范区,助力大港油田实现碳减排,推动油田领域能源变革。(朱汉斌)

### 挥发性有机气体催化净化技术通过验收

**本报讯** 近日,中国科学院大连化学物理研究所研究员王胜和王树东团队研发的挥发性有机气体(VOCs)催化净化技术,在中国石油独山子石化公司乙烯/聚烯烃装置工艺有机废气催化净化过程中完成两年的稳定运行,各项指标满足环保要求,通过了应用单位的验收。

VOCs 的排放会对人体造成直接或间接的危害。催化燃烧是最有效的末端治理技术之一,但 VOCs 组分多样、工况复杂,环保排放标准的提高对催化燃烧技术和催化剂的开发也提出了更高要求。为此,王胜和王树东团队开发出兼具广谱性和专一性的燃烧

催化剂净化技术,实现了催化剂的规模化生产。该技术已在印染、涂装尾气催化净化过程中连续稳定运行 3 年。

这项研究是该技术在合成树脂行业的又一成功应用。验收结果显示,净化装置出口尾气中非甲烷总烃浓度低,优于我国石油化学工业 VOCs 排放限值。此外该技术还具有较高的操作弹性,可同时满足正常运行工艺过程尾气和检修期间原料罐区产生的 VOCs 净化需求。

目前,该 VOCs 催化净化技术已推广应用于 13 个 VOCs 尾气净化项目,催化剂性能得到了广泛验证。(卜叶)



中国石油独山子石化公司乙烯/聚烯烃尾气催化净化装置。中国科学院大连化学物理研究所供图

## ■“双碳”大家谈

# 煤化工在“碳中和”历程中不可或缺

■刘振宇

世界上提出“碳中和”目标的 120 余个国家绝大多数以 2050 年为限,包括欧盟、美国、日本、加拿大和巴西等,仅我国和哈萨克斯坦以 2060 年为限。尽管我国“碳中和”目标晚于大部分国家,但却最为艰难。这不仅因为我国能源结构以煤为主,还因为我国是发展中国家,必须在发展中减碳。

大量分析表明,若依照常规思路 and 现有技术体系及水平,我国“碳中和”目标很难如期实现,唯有通过广泛而深刻的产业和技术变革,切实谋划才有可能实现。在这一历程中,化石能源及石油化工和煤化工领域的科技工作者要改变思路、加强创新,避免运动式减碳。

## 煤化工需求仍将持续

与大多数国家不同,我国“碳中和”进程还包括 2030 年前“碳达峰”,目的是保障发展中减碳,从而在现有和未来的能源结构及技术体系之间实现柔性的可持续转变。因此,煤炭和煤化工技术将在“双碳”进程中发挥重要作用。

世界银行数据显示,我国二氧化碳排放将在 2030 年前达到峰值;目前煤炭消费量已经达峰,并在直线下降;石油消费量将在 2030 年前后达峰,然后缓慢下降,但 2040 年的消费量与 2020 年相当;天然气消费量将有所增长,2040 年消费量将是 2020 年的 2 倍左右,然后开始下降。至 2060 年,我国化石能源消费比重将不高于 20%,煤炭

消费比重约为 2%左右。

虽然目前各个来源的能源消费预测数据不尽相同,但 2040 年前后的预测数据差别不大,即未来 20 年,我国能源结构仍将是“富煤、缺油、少气”,这正是我国过去发展煤化工技术的前提。因此,我国社会可持续发展和国家能源安全对煤化工技术的需求在未来 20 年仍然存在,煤化工领域的节能减排将对二氧化碳减排做出重要贡献。

## 新型煤化工技术全球瞩目

煤化工一直是我国的重要工业分支,传统煤化工中的焦化支撑了冶金业和碳基材料的发展,基于煤气化的化肥生产支撑了粮食增产,基于煤焦和煤电的电石生产支撑了聚氯乙烯(PVC)等聚合物材料的发展。

本世纪以来,我国新型煤化工技术的发展全球瞩目。2000~2010 年间实现了零到一的突破,煤直接和间接液化制油和化学品、煤经甲醇制烯烃等世界一流技术成功实现了产业化。这些技术经过 2010~2020 年的发展,具备了替代 5%进口石油的能力,预计未来 10 年左右将具备替代 10%进口石油的能力。

煤化工不仅为国家能源安全 and 经济发展做出重要贡献,而且推动了我国制造业的发展、提升了现代工厂的管理能力、培养了大批高水平工程技术人员和科研工作者,并提升了综合国力。

在“碳中和”历程中,大力发展风电、光伏、水能等可再生能源是必然趋势,但这些能源的间歇性和不稳定性难以满足可持续发展的要求。在核能规模受资源约束、储能技术尚未完善、成本和规模不足的情况下,我国的能源安全大问题,由煤制取燃料的需求将会显著减小甚至消失。然而,煤炭作为低成本的天然芳烃资源将继续在化学品和材料生产中发挥重要作用,特别是与绿电和绿氢耦合的零碳高效化学品生产技术。

但从更长远看,比如 2040 年后,可再生能源技术水平显著提高,利用规模大大增加,全球大部分国家接近“碳中和”,石油和天然气利用份额将显著降低,国际石油和天然气贸易规模将大减,进口油气将不再成为我国的能源安全问题,由煤制取燃料的需求将会显著减小甚至消失。然而,煤炭作为低成本的天然芳烃资源将继续在化学品和材料生产中发挥重要作用,特别是与绿电和绿氢耦合的零碳高效化学品生产技术。

## 做出更多改变

能源约束的社会要求将碳原料吃干榨净,而“碳中和”约束的社会要避免富碳产物的燃料利用,将提取油气后的煤焦和生物焦等作为固废物质贮存,或用于生产化学品和环保材料,这将更加符合“碳中和”要求。

因此,在绿电和绿氢充足的条件下,依赖煤电和煤焦的电石(碳化钙)基化学品生产路线将重获新生,成为零碳或负碳(以生物焦为原料)的有机合成之母,不仅满足众多化学品和材料的需求,同时协同氯碱工业发展。