

乙二醇解废旧 PET 瓶的工艺探究

于洋, 沈国良, 徐铁军*, 温瑞阳

(沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁 辽阳 111003)

摘要: PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯) 作为一种性能优秀的热塑性塑料应用广泛, 但因其在环境中较难分解, 因此对环境造成了一定负担, PET 的回收与循环利用更多的被关注。本实验研究了一种新型绿色环保无毒的硅醇盐催化剂, 应用于乙二醇解聚废旧 PET 瓶制 BHET (聚对苯二甲酸双羟乙酯) 的研究。并着重考察了反应温度, 反应时间, 催化剂用量对解聚产物 BHET 收率的影响, 结果表明在 200 °C, 反应时间 3 h, 乙二醇 : PET : 催化剂质量比 4:1:0.04 下, 经实验计算反应产物 BHET 收率可达 84%。

关键词: 废 PET; 乙二醇; 解聚; 催化剂

中图分类号: TQ323.41

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2025)12-0001-04

DOI:10.13520/j.cnki.rpte.2025.12.001

0 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 是一种性能较好的热塑性聚酯材料, 具有良好的透明性、气体阻隔性能、力学性能和耐溶剂性能, 且无毒无味, 广泛用作纤维、工程塑料、饮料瓶等^[1~8]。PET 的化学惰性使其不易在自然界中被分解, 因此其大量的使用对环境造成了较大负担, 世界各国都很重视 PET 的回收与循环利用。

PET 的回收方法主要分为物理回收、化学回收两种。目前使用物理回收方法无法有效去除杂质、控制副反应且再生后制品品质较低, 化学回收主要包括, 热解、甲醇解、水解、氨解、乙二醇解等^[9~15]。受限于反应时长限制以及催化剂或溶剂的使用, 可能会对环境或人体存在潜在的污染。因此大规模应用较为困难, 因此研究了一种新型环保无毒的催化剂和无毒的乙二醇应用于废 PET 瓶解聚。

1 试剂及仪器

1.1 实验所用试剂

硅酸酯 (天津大茂 分析纯); 有机溶剂 (沈阳市新兴试剂厂分析纯); 乙二醇 (沈阳市新兴试剂厂分析纯); PET (废弃塑料瓶); 蒸馏水。

1.2 实验所用仪器

四口烧瓶; H2T-A+200 电子天平 (美国 HZ 电子科技有限公司); 电加热套 (DRT-TW 郑州长城科工贸有限公司); 烘干箱 (大连实验设备厂); 搅拌器;

Nicolet 5700 红外光谱仪 (美国)。

2 实验部分

2.1 催化剂制备

催化剂制备: 采用硅酸酯与二元醇在有机溶剂中反应, 反应产物与溶剂分离, 过滤, 洗涤, 烘干, 粉碎研磨制得硅醇盐催化剂。

2.2 实验方法

将废旧塑料包装瓶清洗, 烘干, 破碎后, 置于瓶内, 加入乙二醇搅拌、升温, 当瓶内温度升至约 100 °C 时, 向瓶内加入催化剂, 催化剂分散均匀后, 使用干燥氮气置换瓶中空气并升温度至 200 °C。沸腾的乙二醇重新回流至瓶内至反应结束, 关闭加热, 保持反应物料搅拌及回流, 室温冷却至物料温度 100 °C 左右时关闭搅拌及回流。迅速将物料过滤至约 90 °C 的蒸馏水中, 热水洗涤烧瓶, 洗水合并过滤液。过滤液保持 0~5 °C 下冷却 15 h 结晶、抽滤、清洗、烘干制得针状 BHET。

2.3 反应原理

乙二醇解的原理是 PET 的溶剂分解, 聚酯链的酯键在一定温度及催化剂的情况下被乙二醇的羟基取代。该方法的主要解聚反应式如图 1 所示。

作者简介: 于洋 (1997-), 男, 硕士, 主要从事资源循环与绿色化学工艺方面的研究工作。

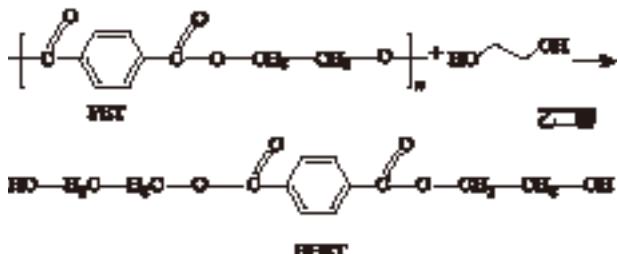


图 1 乙二醇醇解 PET 反应结构式

3 结果与讨论

3.1 反应时间对收率的影响

乙二醇:PET:催化剂的质量比 4:1:0.04, 反应温度 200 °C 条件下, 同种规格、相同粒径的 PET 瓶碎片, 在相同的搅拌速率下改变不同的反应时间, 计算反应收率结果如图 2, 经验证 PET 解聚时间短, 反应不充分断链不充分, 过滤出较多未解聚 PET 残渣, BHET 收率低。随着反应时间的延长, 可观察到 PET 大部分解聚, 但是反应体系的色度也随着反应时间的延长逐渐加深, 且 BHET 的收率随时间延长没有明显的增加, 趋于不变, 但随之带来了反应能耗的增加, 因此控制最佳反应时间为 200 °C。

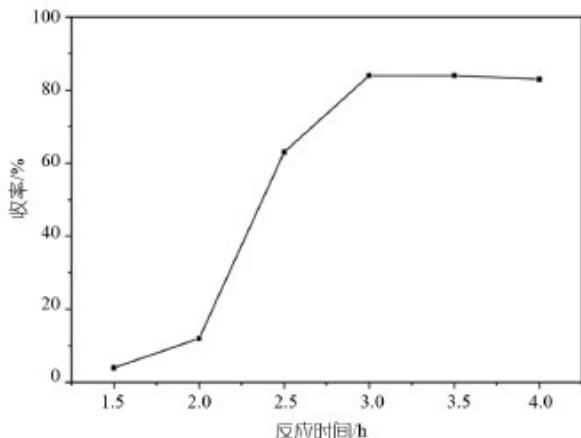


图 2 不同反应时间下 PHET 的收率

3.2 反应温度对收率的影响

乙二醇:PET:催化剂的质量比 4:1:0.04, 反应温度 200 °C 条件下, 同种规格、相同粒径的 PET 瓶碎片, 在相同的搅拌速率下改变不同的反应时间, 计算反应收率结果如图 3, 经验证反应温度低 PET 解聚不充分, 过滤出未反应 PET 残渣, 收率降低。提高反应温度可发现反应瓶内乙二醇回流流量逐渐增大, PET 解聚效果明显, 但温度设置过高乙二醇回流明显增大, 耗能增加, 且产品色度逐渐加深, 但经计算反应产物 PHET 的收率没有明显的增加。因此控制最佳反应温

度为 200 °C。

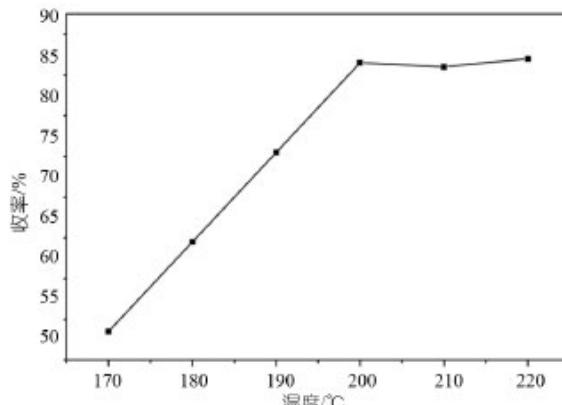


图 3 不同反应温度下 PHET 的收率

3.3 催化剂用量对收率的影响

乙二醇:PET 的质量比 4:1 反应时间 2 h、反应温度 200 °C 条件下, 同种规格、相同粒径的 PET 瓶碎片, 在相同的搅拌速率下改变不同催化剂与反应物料的质量比, 测量反应物收率结果如图 4, 催化剂用量少时催化剂在反应体系中的浓度低, 催化效果不明显, PET 解聚不完全, 过滤可发现未解聚的 PET 残渣, BHET 的收率低。随着催化剂与反应物料质量比的增加可观察到 PET 解聚明显, 但是随着催化剂与反应物料质量比的增加, 经测量 BHET 的收率并未有明显的升高。但是造成了催化剂浪费, 解聚产物 BHET 不纯等现象, 因此控制最佳催化剂使用量与反应物的比例为 8‰。

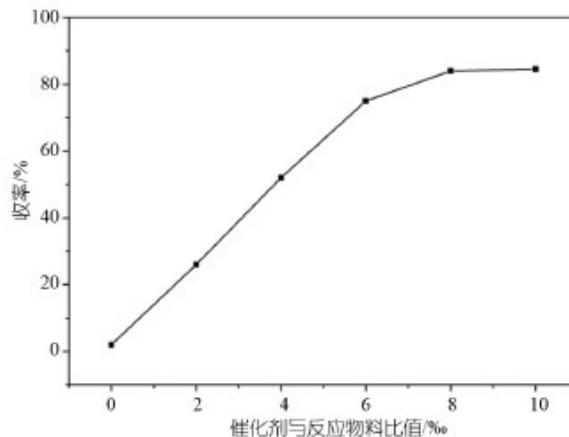


图 4 不同催化剂与反应物料质量比值下 PHET 的收率

3.4 最佳工艺条件重复实验

同种规格、相同粒径的 PET 瓶碎片在相同搅拌速率下, 反应温度 200 °C, 反应时间 2 h, 投料量乙二醇 40 g、废 PET 瓶 10 g、催化剂 0.4 g。重复进行三

次实验, 所测得解聚产物 BHET 的收率分别为 84%、83%、84%。

3.5 产品及催化剂红外光谱图

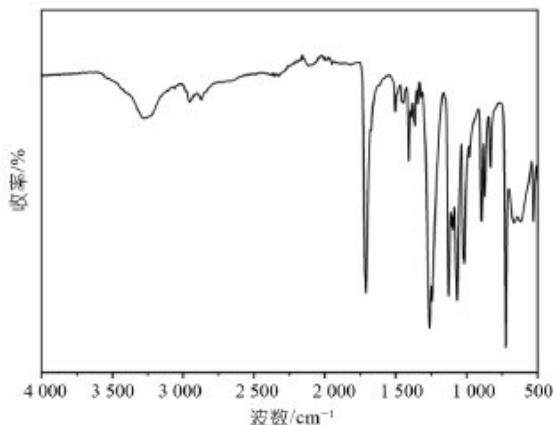


图 5 解聚产物 BHET 红外光谱图

用德国布鲁克公司傅里叶变换红外光谱仪 TENSORII 测定压片谱图如图所示。图 5 为解聚产物 PHET 的红外光谱图。在谱图中 3280.51 cm^{-1} 处的振动吸收峰即为—OH 伸缩震动。 1712.31 cm^{-1} 处的伸缩振动吸收峰即为—C=O 伸缩震动, 1264.21 cm^{-1} 处的伸缩振动峰即为键醇羟基上 C—O 的伸缩震动, 表明固相 PET 发生降解, 聚酯链的酯键被乙二醇的羟基取代生成可溶解于乙二醇的小分子 PHET。

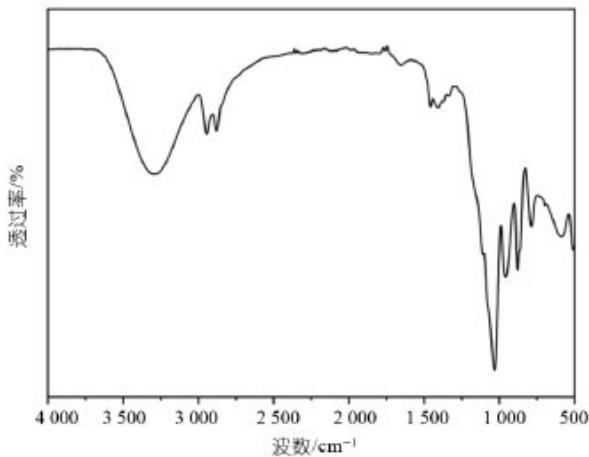


图 6 硅醇盐催化剂红外光谱图

4 结论

研究合成了一种硅醇盐用于乙二醇解聚 PET 的催化剂, 并对其最佳醇解工艺参数进行了探究。相比较于其他催化剂反应转化率较高, 催化效果明显, 且安全无毒, 可避免传统醇解催化剂的残留对再生聚合的不利影响, 有助于简化解聚单体的提纯, 提升再生制品的品质。为难降解 PET 塑料的处理提供了新的方向, 更加符合绿色化学的理念。

参考文献 :

- [1] 李秀华, 王自瑛. PET 降解研究进展 [J]. 塑料科技, 2011, 39(04):110–114.
- [2] 孙晓东, 曹鼎, 胡倩倩, 等. 废弃塑料的化学回收资源化利用研究进展 [J]. 中国塑料, 2021, 35(08):44–54.
- [3] 唐菡子, 袁璐璇, 王彦博, 等. 废旧 PET 聚酯回收利用进展 [J]. 塑料, 2021, 50(05):61–66.
- [4] 张慧, 于思琦, 王志玲. 回收 PET 制备聚酰胺–酯二元醇的研究 [J]. 现代化工, 2016, 36(02):102–105.
- [5] 李梦璐, 苏婷婷, 王战勇. 利用废弃 PET 酯交换法合成 PBAT 的研究 [J]. 中国塑料, 2022, 36(09):105–110.
- [6] Bałazińska Maria, Kruczek Mariusz, Bondaruk Jan. The environmental impact of various forms of waste PET bottle management [J]. International Journal of Sustainable Development & World Ecology, 2021, 28(5).
- [7] Hiraga Kazumi Hiraga, Taniguchi Ikuo, Yoshida Shosuke et al. Biodegradation of waste PET [J]. EMBO reports, 2020, 21(2).
- [8] 李瑞芳. PET 瓶回收再生技术进展 [J]. 广东化工, 2009, 36(07):302–305.
- [9] 王恩洪, 洪家宝, 韩琛, 等. 废 PET 瓶回收利用及其再生料工程塑料化改性研究进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(01):28–33.
- [10] 李永真, 王贵珍, 吕静, 等. 废 PET 瓶回收再生技术及应用进展 [J]. 化学工程与装备, 2010, 08:145–146.
- [11] 毕莹莹, 刘景洋, 董莉, 等. 我国废 PET 饮料瓶生产与回收水平研究 [J]. 环境工程技术学报, 2022, 12(01):185–190.
- [12] 孔祥建, 张之鹤. 废聚对苯二甲酸乙二醇酯的醇解研究 [J]. 塑料工业, 2012, 40(04):86–90.
- [13] 宋宏宇, 刘吉波, 甘振昱. 回收废 PET 瓶的废水处置研究 [J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(03):191–193.
- [14] 欧育湘, 赵毅, 韩廷解. 聚对苯二甲酸乙二醇酯回收技术现状及进展化工进展, 2010, 08:145–146.
- [15] 张从容, 安红林. 聚对苯二甲酸乙二醇酯回收技术进展及前景 [J]. 中国塑料, 2010, 10:81–84.

Exploration of the process of depolymerizing waste PET bottles using ethylene glycol

Yu Yang, Shen Guoliang, Xu Tiejun*, Wen Ruiyang

(School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, Liaoning, China)

Abstract: PET (polyethylene terephthalate), as a thermoplastic with excellent performance, is widely used. However, due to its difficulty in decomposing in the environment, it poses a certain burden on the environment, and the recycling and reuse of PET have received more attention. This experiment studied a new type of green, environmentally friendly, and non-toxic silanol catalyst for the depolymerization of waste PET bottles using ethylene glycol to produce BHET [bis(2-hydroxyethyl) terephthalate]. The effects of reaction temperature, reaction time, and catalyst dosage on the yield of depolymerization product BHET were emphatically investigated. The results showed that at 200 °C, with a reaction time of 3 hours and a mass ratio of ethylene glycol:PET:catalyst is 4:1:0.04, the yield of reaction product BHET could reach 84%.

Key words: waste PET; ethylene glycol; depolymerization; catalyst

(R-03)

赛轮液体黄金轮胎时尚系列斩获“2025 汽车安全大会”三项权威大奖

The fashionable series of Sailun Liquid Gold tires has won three authoritative awards at the "2025 Automotive Safety Conference"

10月31日，以“智汇融新·安全领航”为主题的2025汽车安全大会在苏州圆满落幕。在大会同期举办的“中汽严选十佳轮胎评选”中，赛轮集团液体黄金轮胎时尚系列凭借卓越的安全性能与舒适表现，一举斩获“年度十佳轮胎”“年度最佳安全轮胎”和“年度最佳舒适轮胎”三项殊荣，成为本届评选中最受瞩目的轮胎产品之一。

由中汽信息科技（天津）有限公司（隶属于中国汽车技术研究中心有限公司）主办的本届大会，汇聚了国内外汽车行业专家、科研机构及领军企业，共探智能时代下汽车安全发展新路径。大会聚焦汽车“电动化、智能化、网联化”深度融合背景下的安全新课题，深入探讨新时代汽车安全内涵外延界定、“十五五”汽车安全技术发展趋势等核心议题，并通过户外巡展等形式展示“中国十佳车身”“中国十佳底盘”等行业顶尖成果。而“中汽严选十佳轮胎评选”作为大会的重要组成部分，以其严谨的测试标准和权威的评审团队，成为行业公认的“轮胎性能风向标”。本次评选从干地制动距离、湿地制动距离、磨耗后湿地制动距离、撞击性能、干湿地操控性能、滚动噪声、车内噪音、滚动阻力系数等多个维度，通过专业测试，对参赛轮胎进行全面测评，最终筛选出综合性能突出的标杆产品。

此次获奖的赛轮 235/45R18 液体黄金时尚系列轮胎（大漠金），是赛轮集团依托全球首创液体黄金技术打造的“技术 + 美学”双驱高端产品，它不仅打破了轮胎行业“安全性、节能性、耐磨性”不可兼得的“魔鬼三角”定律，实现了轮胎关键性能指标的全面提升，更从中国传统色彩美学中汲取灵感，打破轮胎行业延续百年的“黑色定律”，以“高颜值 + 高性能”重新定义“一条好轮胎”。在安全性能方面，液体黄金时尚系列轮胎干地制动响应迅速，湿地制动距离较行业平均水平缩短显著，磨耗后仍能保持稳定的湿地抓地力，撞击性能与干湿地操控性能表现同样突出，这是其斩获“年度最佳安全轮胎”的核心底气。在舒适体验上，该轮胎通过优化胎面花纹与胎体结构，大幅降低滚动噪声与车内噪音，让驾乘过程更显静谧平稳，完美契合“年度最佳舒适轮胎”的评选标准。

作为汽车唯一与地面直接接触的关键部件，轮胎性能直接决定整车的安全极限与驾乘体验。此次三项大奖的斩获，不仅是对赛轮产品品质的权威认证，更是对中国轮胎企业自主研发实力的高度肯定。未来，赛轮集团将继续秉承“做一条好轮胎”的使命，持续推动技术创新与产品升级，为全球消费者提供更安全、更舒适、更智能的出行解决方案，助力中国汽车产业高质量发展。

摘编自“中国轮胎商务网”

(R-03)

