

乙二醇解聚废旧 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。

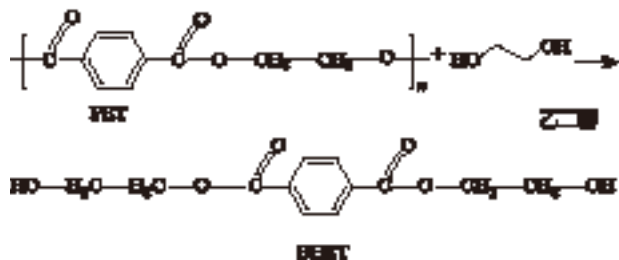


图1 乙二醇醇解 PET 反应结构式

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。

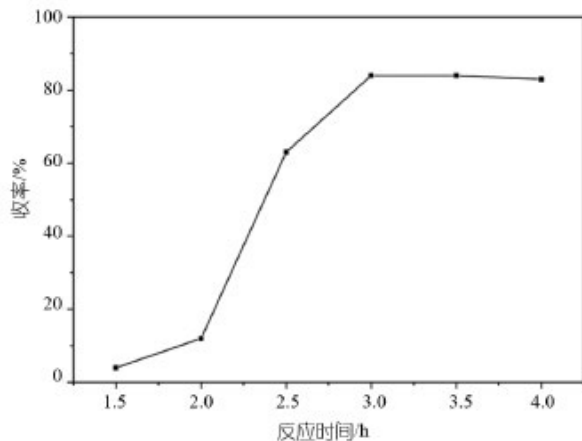


图2 不同反应时间下 PHET 的收率

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。

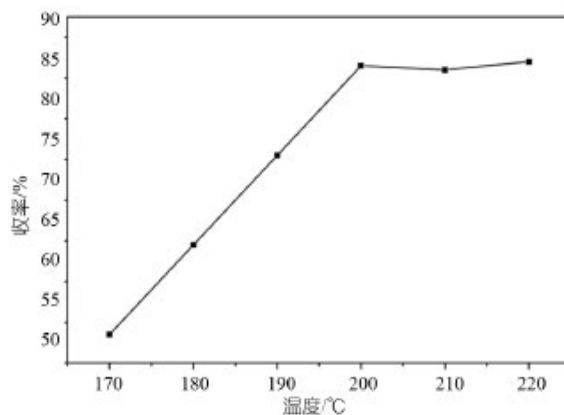


图3 不同反应温度下 PHET 的收率

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‰。

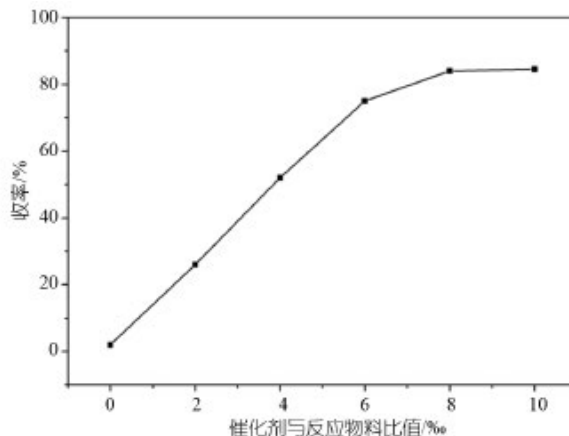


图4 不同催化剂与反应物料质量比值下 PHET 的收率

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

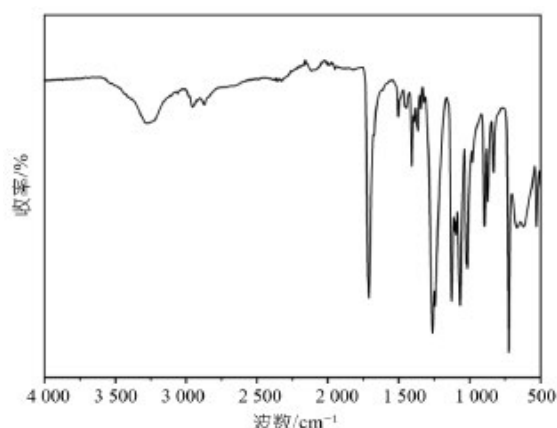


图5 解聚产物 BHET 红外光谱图

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 $3\,280.51\text{ cm}^{-1}$ 处的振动吸收峰即为—OH 伸缩震动。 $1\,712.31\text{ cm}^{-1}$ 处的伸缩振动吸收峰即为—C=O 伸缩震动, $1\,264.21\text{ cm}^{-1}$ 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。

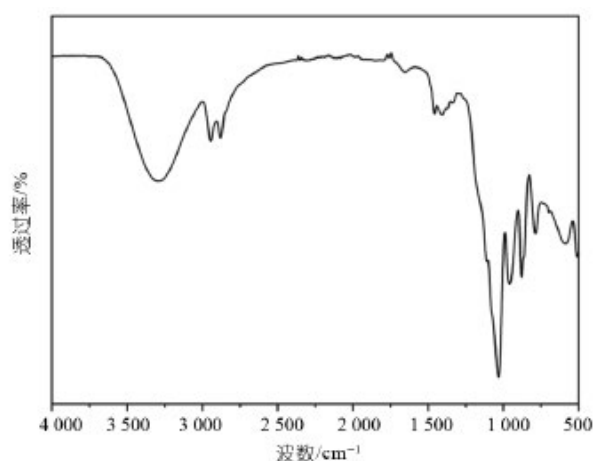


图6 硅醇盐催化剂红外光谱图

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] 唐蕊子, 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华改性研究进展 [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)

(R-03)

(R-03)