

文章编号: 1003-9015(2011)05-0904-07

超/亚临界水中聚对苯二甲酸乙二醇酯的解聚

王媚娟, 潘志彦, 戴娟娟, 林春绵

(浙江工业大学 生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310032)

摘 要: 采用间歇式高压反应装置研究了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)在超/亚临界水中的解聚, 考察了投料比、反应温度及反应时间对 PET 解聚率及主产物对苯二甲酸(TPA)和乙二醇(EG)产率的影响。固相产物采用傅里叶红外光谱(FT-IR)、液相色谱(HPLC)进行分析, 液相产物采用气相色谱(GC)和气-质联谱(GC-MS)进行分析。实验结果表明, 在压力 2.2~31.5 MPa、温度 220~400℃和反应时间 5~90 min 的条件下, 在超/亚临界水中 PET 能有效地解聚, 反应温度和反应时间是影响 PET 解聚的主要因素。在投料比(水的质量/PET 质量)为 8:1, 反应温度 320℃, 反应时间 15 min 条件下, PET 解聚完全, 产物 TPA 产率达 93.23%, EG 产率为 39.90%。在实验基础上, 探讨了 PET 水解反应机理。通过实验数据关联, 得出解聚反应级数为一级, 解聚反应活化能为 90.47 kJ·mol⁻¹。实验结果为选择 PET 的解聚介质和工艺参数提供依据。

关键词: 超/亚临界水; 解聚; 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 对苯二甲酸; 乙二醇

中图分类号: X705; X783.1

文献标识码: A

Depolymerization of Polyethylene Terephthalate in Sub- and Supercritical Water

WANG Mei-xian, PAN Zhi-yan, DAI Juan-juan, LIN Chun-mian

(College of Biological & Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Depolymerization of polyethylene terephthalate (PET) in sub- and supercritical water was carried out in a batch autoclave. The influences of experimental parameters, such as reaction time, reaction temperature and the ratio of water to PET, on the depolymerization ratio and the yield of TPA (terephthalic acid) and EG (ethylene glycol) were investigated. The HPLC, FT-IR, GC and GC-MS were used to analyze the solid product (TPA) and liquid product (EG), respectively. It was found that the depolymerization temperature and time are two critical factors for the depolymerization process, and the PET could be effectively depolymerized under the temperature of 220~400℃, pressure of 2.2~31.5 MPa and reaction time of 5~90 min. The optimal PET depolymerization conditions found are temperature of 320℃, reaction time of 15 min and the ratio (water to PET) of 8. Under these conditions, PET could be depolymerized totally and the yields of TPA and EG could reach 93.23% and 39.90%, respectively. In addition, a reaction mechanism of the hydrolysis of PET was proposed, and the kinetic analysis shows that the depolymerization reaction in sub- and supercritical water is a first-order reaction and its activation energy is 90.47 kJ·mol⁻¹. The obtained results could enforce the basic knowledge of selecting PET depolymerization medium and the technological parameters for PET depolymerization.

Key words: sub- and supercritical water; depolymerization; polyethylene terephthalate; terephthalic acid; ethylene glycol

收稿日期: 2009-11-30; 修订日期: 2010-04-23。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20677052, 20777070)。

作者简介: 王媚娟(1985-), 女, 浙江台州人, 浙江工业大学硕士生。通讯联系人: 潘志彦, E-mail: panzhiyan@zjut.edu.cn

1 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(Polyethylene terephthalate, PET)是一种性能优良的高分子材料, 电绝缘性、耐蠕变性、耐摩擦性好, 广泛应用于纤维、包装、薄膜等行业。全球 PET 用量呈逐年上升趋势, 2008 年全球 PET 产量达 6100 万吨。由于 PET 化学稳定性好, 其在环境中很难自然降解。随着其使用量的增加, 废弃 PET 产品势必造成严重环境问题。近年来, 废弃 PET 塑料的资源化处置和利用引起了世界各国的广泛关注。

为了有效利用资源, 人类在废塑料回收方面提出了填埋、焚烧、回收利用等方法。通过化学循环技术使聚合物分解为单体并进行回收利用是一种较好的方法^[1]。超/亚临界流体由于其特殊的溶解能力、扩散能力而被应用于废塑料的回收研究^[2-4]。常见的用于废塑料解聚回收的超临界流体介质有甲醇、乙醇、水、甲苯等。王汉夫^[5,6]等研究了 PET 在超临界甲醇和乙醇中的降解, 得出甲醇对 PET 降解的最佳条件为 330℃, 14 MPa, 反应 30 min; 乙醇对 PET 降解的最佳条件为 350℃, 17 MPa, 反应 60 min。Rubens^[7]进行了废弃 PET 在超临界乙醇及乙醇/水共溶剂中的降解研究, 产物 DMT 的最大产率可达 98.5%。邹霞等^[8]考察了临界区乙醇中聚碳酸酯的解聚, 结果表明, 在 220℃, 反应时间 15 min 下, PC 解聚率达 98.8%, 双酚 A 产率达 80.4%。Pan 等^[9]开发了一种能用于高温高压研究的可视微型毛细管反应器, 并结合拉曼光谱对 PC 在亚临界水中的相变过程进行原位在线分析, 研究结果表明 PC 在亚临界水中的解聚过程是自催化反应。PET 在超/亚临界水中的解聚研究文献较少, Sato^[10]、Tadafumi^[11]等研究了 PET 的高温水解, 得出了高温水能有效解聚 PET, 但由于对苯二甲酸 (TPA) 对乙二醇 (EG) 分解有催化作用, 导致 EG 产率不高。Goje^[12,13]考察了温度和压力对 PET 在过热水中的解聚影响, 研究发现在温度 250℃ 时 PET 解聚率最高, 达到 91.38%。

课题组之前的研究^[1,3,8,9,14,15]表明, 超/亚临界流体能较好地解聚聚酯塑料并得到较高的产物产率。此外, 相比于有机溶剂(如甲醇、乙醇等), 超/亚临界水解聚塑料更具经济环保、产物(对苯二甲酸)易于分离等优点^[16-18]。因此, 探索超/亚临界水中 PET 的解聚条件具有重要的应用前景。由于目前国内尚无关于 PET 在超/亚临界水中解聚方面的详细研究, 本文以 PET 为原料进行了超/亚临界水解聚实验, 考察了 PET 解聚的主要影响因素。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

解聚实验所用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET), 浙江慈溪某塑料厂商业级颗粒, 直径 2~5 mm; 去离子水, 实验室自制。分析所用试剂对苯二甲酸, 99%, 百灵威化学试剂有限公司; 氨水(25%~28%), 中国长征化学试剂有限公司; 磷酸(AR), 国药集团化学试剂有限公司; 乙二醇(AR), 无锡海硕生物有限公司; 乙醇(AR), 安徽安特生物化学有限公司。

实验主要设备为自行设计的间歇式高压反应装置^[19,20], 反应器的有效体积为 50 mL。反应釜连接压力表, 通过压力表显示内部压力, 由加热套加热, 热电偶测温, 并通过调压器控制温度。

2.2 实验方法

将聚对苯二甲酸乙二醇酯颗粒和去离子水按一定比例加入反应器中并密封。设定所需反应温度, 开启加热电源, 达到指定温度后, 开始计时, 保持该温度和压力, 待反应达到设定时间后停止加热并迅速冷却。反应釜降至室温后打开取样, 对液相产物和固相产物进行抽滤分离, 并分别利用红外光谱、气-质联谱、气相色谱和高效液相色谱进行分析检测, 计算出产物的产率。此外, 由于解聚反应产生的气体量较少, 本实验不进行气体收集。

2.3 解聚产物的分析与表征

气相色谱分析条件: 色谱柱为 30 m×0.32 mm×0.33 μm KX-4#弹性石英毛细柱, 载气为高纯氮气, 进样口温度为 220℃、检测器温度为 210℃、柱温 80℃(1 min)~210℃(3 min)、升温速率为 20℃·min⁻¹。

液相色谱仪分析条件: 伊力特 BDS C8 柱, 检测波长为 240 nm, 选用甲醇和 0.0001 mol·L⁻¹ 的磷酸水溶液为流动相, pH 3~4, $V_{\text{CH}_3\text{OH}}:V_{\text{H}_2\text{O}} = 6:4$, 流速为 0.7 mL·min⁻¹。

红外光谱分析: 对完全解聚的固相产物用乙醇洗涤后, 烘干, 通过红外光谱分析表明, 固相产物主要为对苯二甲酸。在温度 300℃, 反应时间 30 min, 投料比为 8:1, PET 解聚固相产物红外分析谱图见图 1。

气-质联谱分析条件: 色谱柱为 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm TR-5 毛细管柱, 载气为高纯氮气, 流量为 1 mL·min⁻¹; 进样口温度为 280℃、检测器温度为 250℃、柱温 50℃(1 min)~250℃(2 min), 升温速率为 15℃·min⁻¹。在温度 380℃, 反应时间 5 min, 投料比为 8:1, 压力 23.2 MPa 的条件下, PET 解聚的液相产物经气-质联谱分析, 主要成分见表 1。气相谱图见图 2。

PET 解聚率指 PET 加入量减去反应后 PET 残留量与 PET 加入量之比:

$$\text{PET解聚率}(\%) = \frac{\text{PET加入量} - \text{PET残余量}}{\text{PET加入量}} \times 100\%$$

TPA 的产率指反应实际所得 TPA 量与 PET 完全解聚理论 TPA 产生量之比:

$$\text{TPA产率}(\%) = \frac{\text{解聚反应产生的TPA量}}{\text{加入的PET完全解聚所得的TPA的理论量}} \times 100\%$$

EG 的产率指反应实际所得 EG 与 PET 完全解聚理论 EG 产生量之比:

$$\text{EG产率}(\%) = \frac{\text{解聚反应产生的EG量}}{\text{加入的PET完全解聚所得的EG的理论量}} \times 100\%$$

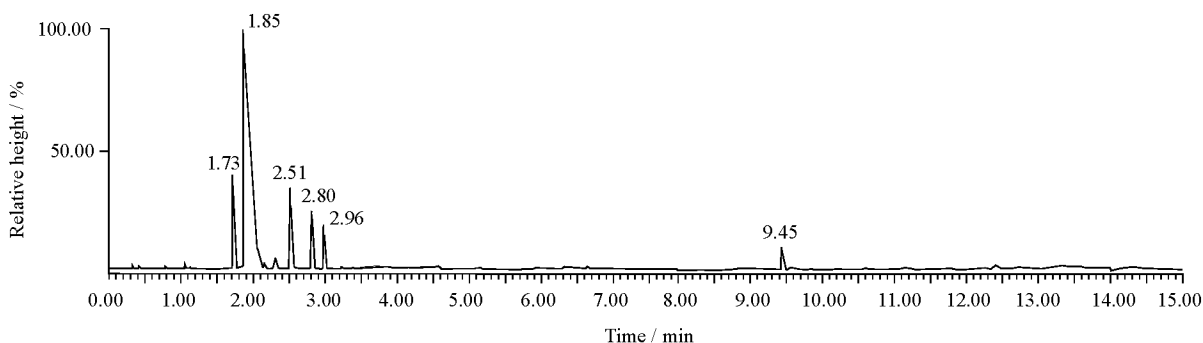


图2 超临界水中 PET 解聚液相产物的气相谱图 (380℃, 5 min, 8:1)

Fig.2 GC of liquid products of PET depolymerization in supercritical water

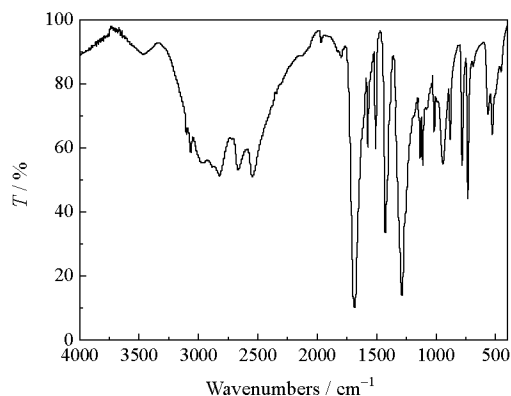


图1 产物对苯二甲酸红外光谱图

Fig.1 FT-IR of product TPA

表1 PET 解聚液相产物主要成分

Table 1 Main liquid products of PET depolymerization in sub- and supercritical water

Retention time / min	Chemical names of products	(300℃, 15 min, 8:1)	(380℃, 5 min, 8:1)
		Content / %	Content / %
1.73	Acetaldehyde	0.013	0.066
1.85	Acetone(solvent)	99.839	99.853
2.51	2-butenal	0	0.041
2.80	Ethylene glycol	0.138	0.024
2.96	1,4-Dioxane	0.01	0.012
9.45	Benzoic acid	0	0.007

3 解聚条件的影响分析

3.1 投料比对解聚的影响

为优化实验条件, 在参考相关文献及课题组之前实验的基础上, 确定投料比考查范围(水的质量/PET 质量)为 4~12。投料比对 PET 解聚主产物 TPA 产率的影响见图 3。由图 3 可知, 在不同反应温度和

反应时间下, 投料比为 8:1 的时候, 产物 TPA 产率较高。因此, 后续实验的投料比确定为 8:1。

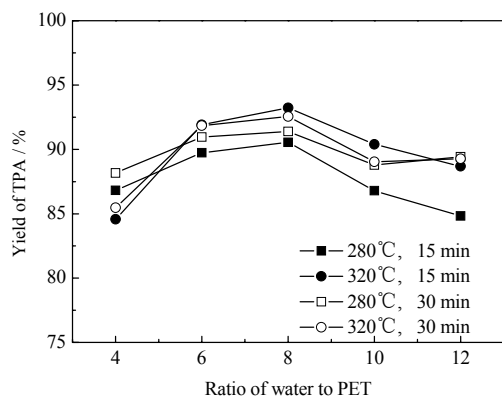


图3 投料比对 TPA 产率的影响

Fig.3 Relationship of water / PET ratio and yield of TPA

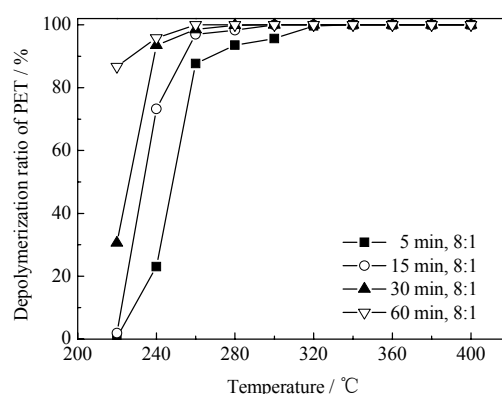


图4 反应温度对 PET 解聚率的影响

Fig.4 Relationship of reaction temperature and depolymerization ratio of PET

3.2 反应温度对解聚的影响

在投料比为 8:1(30 g 水/3.75 g PET), 反应时间分别为 5、15、30、60 min 条件下, 考察不同的反应温度(220~400°C)对 PET 解聚率及主产物产率的影响。由图 4 可知, PET 解聚率随反应温度升高而增加, 在 220~260°C PET 解聚率上升明显, 在反应时间 15 min, 温度 300°C 时 PET 基本完全解聚。由图 5 可知, 固相产物对苯二甲酸产率在 220~260°C 随温度升高迅速增加。在反应时间 15 min, 温度达到 280°C 以上时, 产物产率可达 90% 以上。当反应温度超过 360°C 时, 产物产率开始下降, 这是因为对苯二甲酸高温分解生成苯甲酸所引起的^[20]。由图 6 可知, 液相产物乙二醇的产率在 220~260°C 随温度升高而明显增加。随着温度继续升高, 乙二醇产率下降^[21,22]。这是因为乙二醇在高温环境中不稳定, 发生脱水、环化等反应生成其他物质^[10]。

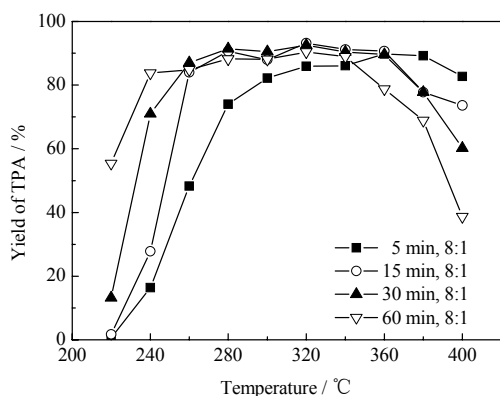


图5 反应温度对 TPA 产率的影响

Fig.5 Relationship of reaction temperature and yield of TPA

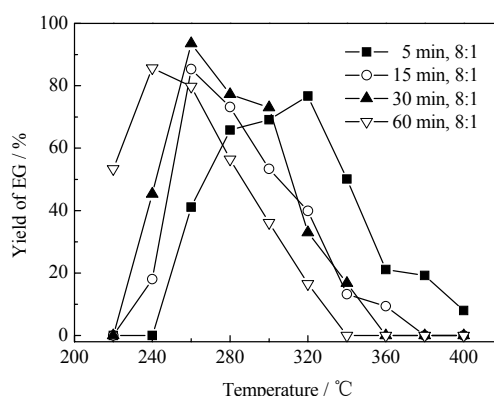


图6 反应温度对 EG 产率的影响

Fig.6 Relationship of reaction temperature and yield of EG

3.3 反应时间对解聚的影响

在投料比(30 g 水/3.75 g PET)为 8:1, 不同反应温度(220、260、340、380°C)及在其对应的反应压力(2.2、4.6、14.2、23.4 MPa)条件下, 研究了反应时间的变化(5~90 min)对 PET 解聚率和 TPA 产率的影响。结果见图 7~8。随着反应时间的延长, PET 解聚率、TPA 产率增加, 温度 220°C 时尤为明显。由图 7 可知, 反应温度达到 340°C 以上时, PET 解聚完全, 因此反应时间的影响不是很明显。由图 8 可知, 在反应温度 340°C 时, 随着反应时间的延长, TPA 产率下降, 这是因为 TPA 在高温时分解反应比低温时更加剧烈。

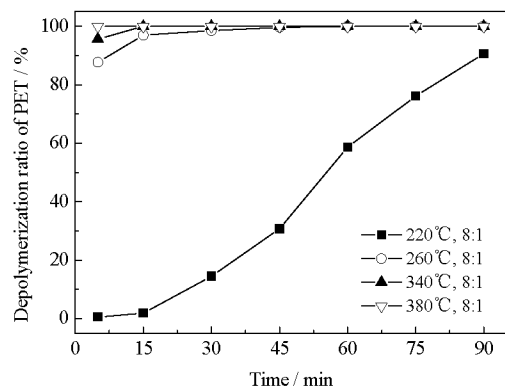


图7 反应时间对 PET 解聚率的影响

Fig.7 Relationship of reaction time and depolymerization ratio of PET

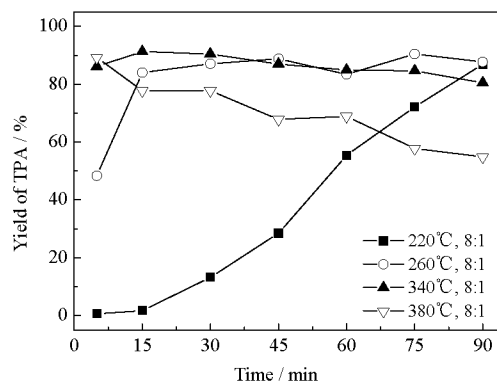


图8 反应时间对 TPA 产率的影响

Fig.8 Relationship of reaction time and yield of TPA

4 解聚动力学

在临界区水中,存在着多种反应,反应过程很复杂。根据实验结果,对亚临界水中PET的动力学进行了初步推断。首先,假定PET在亚临界水中的解聚反应为一级反应。

聚对苯二甲酸乙二醇酯在临界区水中的解聚反应速率方程可用式(1)表示:

$$-\frac{d[\text{PET}]}{dt} = k[\text{PET}][\text{H}_2\text{O}]^n \quad (1)$$

式中 k 为反应速度常数, t 为反应时间。由于溶剂水是大大过量的,因此可以认为水的浓度在反应过程中是不变的,所以式(1)可写成:

$$-\frac{d[\text{PET}]}{dt} = k'[\text{PET}] \quad (2)$$

式中 $k' = k[\text{H}_2\text{O}]^n$, 设 PET 的初始浓度为 $[\text{PET}]_0$, t 时刻没有解聚的 PET 浓度为 $[\text{PET}]_t$, 通过积分可将式(2)转换成式(3)。

$$\ln \frac{[\text{PET}]_0}{[\text{PET}]_t} = k't \quad (3)$$

由于 PET 为固体,所以 PET 的浓度可用 PET 的质量来表示,式(4)可表示为:

$$\ln \frac{W_0}{W_t} = k't \quad (4)$$

式中 W_0 为 PET 的投加量, W_t 为 PET 在 t 时刻的剩余量。以 $-\ln(W_t/W_0)$ 对 t 作图,见图 9 所示。

由图 9 可知, $-\ln(W_t/W_0)$ 对 t 是呈直线关系的,证明假设 PET 在水中的解聚反应为 PET 浓度的一级反应是正确的。

计算不同的直线斜率,可以求得不同温度下反应速率常数 k' , 具体见表 2。

根据 Arrhenius 式,

$$\ln k' = \ln A - E_a / RT \quad (5)$$

其中 A 为指前因子, E_a 为 PET 在水中解聚的反应活化能。

以 $\ln k'$ 与 $1/T$ 作图,其结果见图 10。依据图 10 中直线的斜率可以求出 PET 在亚临界水中解聚反应活

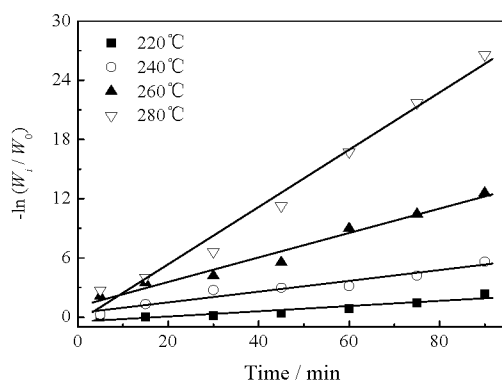
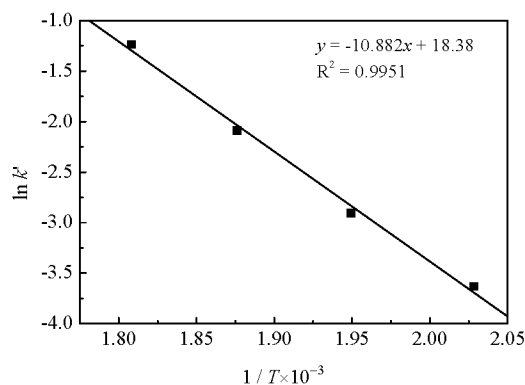
图9 $\ln(W_t/W_0)$ 与反应时间的关系Fig.9 Relationship between $\ln(W_t/W_0)$ and reaction time

表 2 温度与反应速率常数的关系

Table 2 Relationship between temperature and k'		
Temperature / °C	k' / min^{-1}	$\ln k'$
220	0.0265	-3.63061
240	0.0547	-2.90589
260	0.1240	-2.08747
280	0.2903	-1.23684

图10 $\ln k'$ 与 $1/T$ 的关系Fig.10 Relationship between $\ln k'$ and $1/T$

化能为 $90.47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

5 结 论

本文实验研究了超/亚临界水中PET的解聚反应, 结果表明: 在压力 $2.2\sim 31.5 \text{ MPa}$ 、温度 $220\sim 400^\circ\text{C}$ 和反应时间 $5\sim 90 \text{ min}$ 的条件下, PET 在超/亚临界水中能有效地解聚, 解聚产物主要有对苯二甲酸和乙二醇。反应温度和反应时间是影响 PET 解聚的主要因素, 在温度 260°C , 压力 4.5 MPa , 反应时间 60 min 以上, PET 解聚率可达100%。在一定温度范围内, 随着反应时间的延长, 反应温度的升高, PET 解聚率及产物产率增加。在反应温度 340°C 以上, 随着反应时间的延长, TPA及EG因分解或生成二聚物的反应加剧而导致产物产率下降。在实验取值范围内较优解聚条件为投料比8:1, 反应温度 320°C , 反应时间 15 min , PET 解聚完全, 产物 TPA 产率达 93.23% , EG 产率达 39.90% 。动力学研究表明, PET在亚临界水中的解聚为一级反应, 反应活化能为 $90.47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。超/亚临界条件下水解 PET 比常温下反应更快、产物产率更高, 具有重要的应用前景。

符号说明:

A	— 指前因子	PET	— 聚对苯二甲酸乙二醇酯
E_a	— 活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	TPA	— 对苯二甲酸
k	— 速率常数	EG	— 乙二醇
t	— 反应时间, min	T	— 反应温度, $^\circ\text{C}$

参考文献:

- [1] FANG Yu-yuan(方宇媛), JIN Hong-mao(金红茂), PAN Zhi-yan(潘志彦), *et al.* Catalytic depolymerization of polycarbonate in sub-critical ethanol(聚碳酸酯在亚临界乙醇中的催化解聚) [J]. **J Chem Ind and Eng (China)**(化工学报), 2009, 60(2): 372-377.
- [2] Motonobu G. Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids [J]. **Journal of Supercritical Fluids**, 2009, 47(3): 500-507.
- [3] PAN Zhi-yan(潘志彦), WANG Quan-yuan(王泉源), HU Zi-wei(胡自伟), *et al.* Application of supercritical fluid technique in the depolymerization of waste plastics(超临界流体技术在废旧塑料解聚中的应用) [J]. **Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control**(环境污染治理技术与设备), 2003, 4(8): 51-54.
- [4] LI Shu-fen(李淑芬), WU Xi-wen(吴希文), HOU Cai-xia(侯彩霞). Supercritical fluid technology and application(超临界流体技术开发应用现状和前景展望) [J]. **Modern Chemical Industry**(现代化工), 2007, 27(2): 1-9.
- [5] WANG Han-fu(王汉夫), SUN Hui(孙辉), ZHENG Yu-bin(郑玉斌). Degradation of PET in supercritical methanol and ethanol(PET在超临界甲醇和乙醇中的降解) [J]. **Acta Scientiarum Naturalium Universitatis JiLinensis**(吉林大学自然科学学报), 2000, (4): 79-82.
- [6] Motonobu G, Hiroshi K, Akio K, *et al.* Depolymerization of polyethylene terephthalate in supercritical methanol [J]. **Journal of Physics Condensed Matter**, 2002, 14: 11427-11430.
- [7] Rubens C, Gentil V, Adley R, *et al.* Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) wastes using ethanol and ethanol/water in supercritical conditions [J]. **Journal of Applied Polymer Science**, 2006, 101(1): 2009-2016.
- [8] LIU Yin-xiu(刘银秀), ZOU Xia(邹霞), PAN Zhi-yan(潘志彦). Depolymerization of scrap tire or nature rubber in supercritical toluene(废轮胎和天然橡胶在超临界甲苯中的解聚研究) [J]. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**(燃料化学学报), 2007, 35(6): 732-736.
- [9] Pan Z Y, Chou I M, Burruss R C. Hydrolysis of polycarbonate in sub-critical water in fused silica capillary reactor with in situ Raman spectroscopy [J]. **Green Chemistry**, 2009, 11(8): 1105-1107.
- [10] Osamu S, Kunio A, Masayuki S. Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) using water at high temperature: Effect of proton on low ethylene glycol yield [J]. **Catalysis Today**, 2006, 111(3-4): 297-301.
- [11] Tadafumi A, Osamu S, Latuhili M, *et al.* Recovery of terephthalic acid by decomposition of PET in supercritical water [J]. **Kagaku Kogaku Ronbushu**, 1997, 23(4): 505-511.
- [12] Goje A S, Thakur S A, Diware V R, *et al.* Hydrolytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste at high temperature under autogenous pressure [J]. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 2004, 43(4): 1093-1113.
- [13] Mishra S, Zope V S, Goje A S. Kinetics and thermodynamics of hydrolytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate) at high pressure and temperature [J]. **Journal of Applied Polymer Science**, 2003, 90(12): 3305-3309.

- [14] PAN Zhi-yan(潘志彦), HU Zi-wei(胡自伟), LIN Chun-mian(林春绵), *et al.* Depolymerization of polystyrene in supercritical xylene(聚苯乙烯在超临界二甲苯中的解聚) [J]. **J Chem Eng of Chinese Univ**(高校化学工程学报), 2002, 16(2): 227-231.
- [15] PAN Zhi-yan(潘志彦), ZOU Xia (邹霞), JIN Hong-mao(金红茂), *et al.* Depolymerization of polycarbonate in sub- and supercritical ethanol(临界区乙醇中聚碳酸酯解聚研究) [J]. **J Chem Eng of Chinese Univ**(高校化学工程学报), 2008, 22(6): 597-603.
- [16] LIU Zhi-min(刘志敏), ZHANG Jian-ling(张建玲), HAN Bu-xing(韩布兴). Chemical reactions in super- and subcritical water(超(近)临界水中的化学反应) [J]. **Progress in Chemistry**(化学进展), 2005, 17(2): 266-274.
- [17] SHAO Rui-hua(邵瑞华), SI Quan-yin(司全印), FANG Ping(房平). Research progresses on treatment of solid waste by supercritical water oxidation process(超临界水氧化法处理固体废物的研究进展) [J]. **Environmental Protection of Chemical Industry**(化工环保), 2008, 28(2): 122-126.
- [18] LIU Xin(刘欣), GUO Yong-ming(郭永明), LIN Lin(林林). Application of supercritical (subcritical) water in chemical reactions(超(亚)临界水在化学反应中的应用) [J]. **Inner Mongolia Petrochemical Industry**(内蒙古石油化工), 2008(3): 34-37.
- [19] Jude A, Paul T. Degradation of brominated flame-retarded plastics (Br-ABS and Br-HIPS) in supercritical water [J]. **The Journal of Supercritical Fluids**, 2009, 49(3): 356-368.
- [20] Prafulla P, Shuguang D, Isaac J. Conversion of waste cooking oil to biodiesel using ferric sulfate and supercritical methanol processes [J]. **Fuel**, 2010, 89(2): 360-364.
- [21] QI Xin-hua(漆新华), ZHUANG Yuan-yi(庄源益). **Application of Supercritical Fluid Technology in Environmental Science**(超临界流体技术在环境科学中的应用) [M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2005.
- [22] Osamu S, Kunio A, Masayuki S. Decomposition behavior of poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate) in high temperature water [J]. **Fluid Phase Equilibria**, 2005, 228-229: 523-525.