双咪唑阳离子乙酸锌低共熔溶剂催化醇解PET

陈希胜^{1,2}, 徐俊丽², 吕兴梅^{2,3*}, 辛加余^{2,3}, 周清^{2,3}, 晏冬霞², 王康军^{1*}

1. 沈阳化工大学化学工程学院, 沈阳 110142

2. 中国科学院过程工程研究所, 离子液体清洁过程北京重点实验室, 北京 100190

3. 中国科学院大学化学化工学院, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: angle_79@tju.edu.cn; xmliu@ipe.ac.cn

收稿日期: 2021-09-30; 接受日期: 2021-11-04; 网络版发表日期: 2021-12-15

国家重点研发计划项目(编号: 2019YFC1908204)、国家自然科学基金(编号: 21878292, 22178343, 22178364)、王宽诚教育基金(编号: GJTD-2018-04)、中国科学院国际人才计划(编号: 122111WGZJTPYJY20180050)和国家自然科学基金青年基金(编号: 21908232)资助项目

摘要 本文设计合成了具有高热稳定性、多活性位点及低金属含量的双咪唑阳离子乙酸锌低共熔溶剂 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OAc})_2$, 用于催化聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的乙二醇(EG)醇解反应. 通过红外光谱(FTIR)、核磁共振(NMR)和热重(TGA)表征分析了低共熔溶剂催化剂的结构和热稳定性. 通过对催化反应参数进行优化发现, 当催化剂的用量为PET质量的5%、PET:EG的质量比为1:4时, 在190℃的条件下反应70 min后, PET转化率可达100%, 对苯二甲酸双羟乙酯(BHET)的产率达85.2%. 通过对比反应前后PET的扫描电子显微镜(SEM)图, 并利用原位红外监测PET的EG醇解过程推测PET的降解过程, 研究了PET的EG醇解反应动力学, 结合双咪唑阳离子与乙酸锌和乙酸根与EG之间的氢键作用, 推测出 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 在EG中催化降解PET可能的反应机理.

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 对苯二甲酸双羟乙酯, 催化, 醇解, 低共熔溶剂

1 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种常用的热塑性聚酯, 具有良好的物理和化学性能, 在纺织物、薄膜材料、包装材料、汽车零部件、绝缘体材料等领域中被广泛应用^[1]. PET难降解且消费量巨大导致产生大量的废旧PET, 其作为一种二次资源, 处理不当会对环境造成极大威胁^[2], 因此, 废旧PET的回收问题亟需解决. 同时, PET塑料原料来源于石油资源, PET的回收利用可有效降低碳排放量, 有利于资源的再利用. 废旧PET的循环

利用对自然环境的保护及实现碳中和具有重要意义.

PET的化学法降解有望实现PET的高效回收, 其工业化应用前景更为广阔^[3,4]. PET的化学回收方式主要有甲醇醇解法^[4,5]、胺/氨解法^[6]、水解法^[7,8]及乙二醇(EG)醇解法^[9~14]. 其中EG醇解法的反应条件相对温和, 经济性更高, 然而PET的EG醇解反应十分依赖于催化剂的特性, 已报道的PET的EG醇解催化剂主要分为金属盐^[9]、离子液体^[10,11]、低共熔溶剂^[12,13]、纳米材料^[14]、固体酸^[15]及金属氧化物^[16]等. 近年来, 离子液体和低共熔溶剂在各个领域展现出了诸多优势, 尤其

引用格式: Chen X, Xu J, Lu X, Xin J, Zhou Q, Yan D, Wang K. Alcoholysis of PET catalyzed by bimidazolium cationic zinc acetate deep eutectic solvent. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 768–778, doi: [10.1360/SSC-2021-0219](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0219)

是低共熔溶剂由于其低毒性、合成简单和结构可调等优点被广泛用于PET醇解过程中^[16-20]。Wang等^[12]以低共熔溶剂尿素/ ZnCl_2 为催化剂进行醇解PET, 在170℃温度下反应30 min后, PET的转化率和对苯二甲酸双羟乙酯(BHET)的选择性分别为100%和83%。Liu^[12]以低共熔溶剂1,3-二甲基脲/乙酸锌为催化剂, 在190℃下, 反应20 min实现了100%的PET转化率, BHET收率为82.2%。Wang等^[13]将乙酰胺/氯化锌(1:0.4)低共熔溶剂与ZIF-8相结合制备了DES@ZIF-8复合材料催化剂, 在195℃, 反应25 min条件下实现了PET转化率为100%, BHET收率为83.2%。为加快PET醇解技术的工业化进程, 研究者致力于在减少反应时间和降低反应温度的同时努力实现较高的BHET产率, 以达到降低回收循环利用PET成本的目标。

低共熔溶剂常由以有机化合物为氢键供体与作为氢键受体的金属盐共同组成, 两者之间的氢键作用使低共熔溶剂具有优良的催化性能。咪唑是一种含有氢键供体的杂环化合物, 咪唑类离子液体也可以作为氢键供体, 其中双咪唑阳离子液体可以提供双倍的氢键供体, 且具有更高的热稳定性^[21], 有望满足高温醇解反应的需求。乙酸锌是一种催化效果良好的酯交换金属盐催化剂, 可作为氢键受体与离子液体形成低共熔溶剂。因此, 本文拟设计合成一种双咪唑阳离子液体, 基于其良好的热稳定性和双咪唑环结构的特征, 将其与乙酸锌结合, 可形成具有双阳离子和双阴离子活性位点的低共熔溶剂, 从而更有利于催化PET的醇解反应。双咪唑阳离子液体与 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 之间会形成氢键作用, 使得锌离子与乙酸根的配位结构从双齿转变为单齿, 空出的一个配位位置可提高锌原子与PET羰基氧的结合能力。在催化醇解过程中, 低共熔溶剂中的双咪唑阳离子和两个阴离子的氢键多位点协同作用可增加酯键同时断裂的机会, 提升催化效率。此外, 双咪唑阳离子的存在, 降低了低共熔溶剂中金属锌的含量, 也可降低后续金属固废分离难度及费用。

本研究设计合成了双咪唑阳离子液体 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2$, 并制备了一种新型的低共熔溶剂催化剂 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2\cdot 2\text{Zn}(\text{OAc})_2$, 用于催化PET醇解为BHET单体的反应, 并考察反应参数对PET醇解反应的影响, 同时推断该催化剂醇解PET的作用机理, 以期获得双阳离子金属乙酸盐低共熔溶剂在酯交换反应中的应用技术。

2 实验部分

2.1 原料与试剂

PET颗粒(白色, 2.0 mm×2.5 mm×2.7 mm, Du Pont 有限公司)用研磨机研磨成40~60目的粉末。乙酸乙酯(AR)、甲醇(AR)、乙腈(AR)、乙二醇(AR), 均购自国药集团化学试剂有限公司(中国); *N*-甲基咪唑(>99%)、1,2-二溴乙烷(>99%)、乙酸锌(>99%), 均购自上海麦克林生化科技有限公司(中国); 717强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂(>95%), 购自上海麦克林生化科技有限公司。

2.2 催化剂的制备

2.2.1 双咪唑阳离子液体的制备

图1为离子液体的合成路线。中间体1,2-双(*N*-甲基咪唑)乙烷溴化盐($\text{C}_2(\text{Mim})_2\text{Br}_2$)的制备过程参照文献^[22-24]的方法。将10.6 g (0.129 mol) *N*-甲基咪唑溶于200 mL乙腈中, 然后加入11.3 g (0.06 mol) 1,2-二溴乙烷, 混合液体置于500 mL三口圆底烧瓶中, 在70℃下磁力搅拌反应24 h。反应完成后, 冷却至室温, 进行减压抽滤, 滤饼用乙酸乙酯反复洗涤三次。得到的白色固体在65℃下真空干燥 24 h, 得到 $\text{C}_2(\text{Mim})_2\text{Br}_2$ 。

取上述得到的 $\text{C}_2(\text{Mim})_2\text{Br}_2$ 5.0 g溶于45 mL去离子水中, 溶液通过强碱性阴离子交换树脂将溴离子转化为氢氧根离子, 得到 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2]\text{OH}_2$ 水溶液, 然后向其中滴加稍微过量的乙酸, 室温下搅拌12 h得到 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2$ 水溶液。将得到的乙酸盐水溶液通过旋转蒸发脱水, 最后经65℃下真空干燥48 h得到淡黄色的固体离子液体 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2$ 。

2.2.2 低共熔溶剂的制备

如图2所示, 将上述得到的 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2$ 与乙酸锌按1:2 (mol)的比例进行混合, 并在100℃下搅拌6 h, 直到出现透明、均匀的液体。然后将低共熔溶剂在70℃下真空干燥24 h, 得到具有双活性位点的低共熔溶剂催化剂 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2\cdot 2\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 。

2.3 催化剂及醇解产物表征

采用NICOLT 380红外光谱仪(美国热电)对离子液体、低共熔溶剂样品进行分析测定。采用AVANCE III HD 600 MHz核磁共振仪(瑞士布鲁克)分析测定离子

图1 双咪唑阳离子液体合成路线

Figure 1 Synthetic route of dicationic ionic liquid.

图2 低共熔溶剂的合成

Figure 2 Synthetic route of deep eutectic solvent.

液体和醇解产物BHET的结构, 溶剂为DMSO- d_6 . 采用TG-DTA6300 (日本精工)热重分析仪测定低共熔溶剂、PET、产物BHET的热稳定性, N_2 气氛, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围为 $30\sim 800^\circ\text{C}$. 采用DSC1(瑞士梅特勒-托利多)差示扫描量热仪分析测定醇解产物BHET的熔点, 温度范围为 $25\sim 200^\circ\text{C}$, N_2 气氛, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. 采用SU8020扫描电子显微镜(日本日立)分析测定反应前后PET的形貌, 测试条件为CuK α 辐射($\lambda=1.54060\text{ \AA}$), 电压: 45 kV , 电流: 10 mA . 采用ReactIR-15 (瑞士梅特勒-托利多)原位红外系统监测PET的EG醇解过程. 采用PL-GPC 50 (美国安捷伦)凝胶渗透色谱仪对PET降解物的分子量进行分析测定, 色谱柱: PLgel $5\text{ }\mu\text{m}$ Guard, PLgel $5\text{ }\mu\text{m}$ MIXED-C和PLgel $5\text{ }\mu\text{m}$ MIXED-D串联, 检测器: 示差折光检测器, 测试条件为柱温: 30°C , 流动相: 三氯甲烷, 流速: $1\text{ mL}/\text{min}$.

2.4 催化剂性能评价

在配有冷凝管、温度计和磁子的 50 mL 三口烧瓶中进行醇解反应. 首先将 5.0 g PET粉末、 20.0 g EG加入三口烧瓶中, 然后将三口烧瓶放入油浴中, 加热至设定温度后加入定量催化剂于三口烧瓶中, 进行醇解反应. 反应结束后将反应液倒出并溶于 500 mL 去离子水, 将混合液加热至 60°C , 搅拌 2 h , 然后趁热抽滤分离出混合液中未反应的PET粉末及低聚物, 干燥后进行称重. 滤液通过高效液相色谱仪(Waters, 美国)定量测定

BHET的产率, 采用W2414示差折光检测器, 色谱柱为Symmetry C18色谱柱(WAT054275), 柱温设置为 30°C , 进样量: $10\text{ }\mu\text{L}$, 流动相为水:甲醇= $50:50(\text{v/v})$, 流速: $0.2\text{ mL}/\text{min}$. PET转化率 C 的计算见式(1):

$$C = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, W_0 为PET初始质量, W_1 为未反应的PET质量.

BHET产率 Y 的计算见式(2):

$$Y = \frac{\frac{W_{\text{BHET}}}{M_{\text{BHET}}}}{\frac{W_{\text{PET}}}{M_{\text{PET}}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, W_{BHET} 为BHET的质量; W_{PET} 为PET的质量; M_{BHET} 为BHET的摩尔质量; M_{PET} 为PET的重复结构单元摩尔质量.

3 结果与讨论

3.1 催化剂表征

3.1.1 离子液体核磁共振分析

离子液体 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2$ 的核磁共振(NMR)谱图如图3所示, 谱图(a)中 $\delta=9.90\text{ ppm}$ 处的单峰对应咪唑环中 $\text{N}-\text{CH}=\text{N}$ 的次甲基氢的特征峰, $\delta=7.81$ 和 7.69 ppm 处的多重峰分别为咪唑环上 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 的两个次甲基氢的特征峰, 桥接两个咪唑环的烷基链中的亚甲基氢的特征峰在 $\delta=4.81\text{ ppm}$ 处, 而 $\delta=3.84\text{ ppm}$ 处的单峰是咪唑环上的甲基氢的特征峰, 乙酸根中的甲基氢的特征峰在 $\delta=1.61\text{ ppm}$ 处. 而 ^{13}C NMR谱图结果为: $\delta=174.01(\text{CH}_3-\text{COO})$, $138.75(\text{N}-\text{CH}-\text{N})$, $123.78(\text{N}-\text{CH}-\text{CH}-\text{N})$, $122.33(\text{N}-\text{CH}-\text{CH}-\text{N})$, $48.41(\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N})$, $36.24(\text{N}-\text{CH}_3)$, $26.36(\text{CH}_3-\text{COO})$. 上述特征结果证明了该化合物为 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2$ 离子液体.

3.1.2 红外谱图分析

为了进一步验证合成的低共熔溶剂的结构, 对合成的离子液体及低共熔溶剂进行红外表征, 由图4中 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2$ 的谱图可知, 3155 、 3107 cm^{-1} 处的峰归因于咪唑环上的 $\text{C}-\text{H}$ 拉伸振动, $\text{C}-\text{N}$ 的拉伸振动吸收峰在 1341 cm^{-1} 处, $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 的拉伸振动峰在 621 cm^{-1} 处. 乙酸根中 $\text{C}=\text{O}$ 的对称和非对称拉伸振动吸收峰在 1566 和 1404 cm^{-1} 处, $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 的拉伸振动吸收

图 3 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2$ 的 NMR 谱图. (a) ^1H NMR 谱图; (b) ^{13}C NMR 谱图(网络版彩图)
Figure 3 NMR spectra of $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2$. (a) ^1H NMR spectra; (b) ^{13}C NMR spectra (color online).

峰在 652 cm^{-1} 处, C—C 键的拉伸振动吸收峰在 922 cm^{-1} 处^[25].

而 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 谱图中基本包含了 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2$ 所有官能团的峰, 其中羰基的出峰位置在 1594 、 1394 cm^{-1} 处, 两个峰波段之间的距离是 200 cm^{-1} ; 而 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 谱图中羰基峰位置在 1549 、 1456 cm^{-1} , 两者的间距为 93 cm^{-1} , 说明在 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 中 $\text{C}=\text{O}$ 与咪唑环中 $=\text{C}-\text{H}$ 之间形成了氢键, 因此乙酸锌的双齿配位结构转变成了单齿配位结构^[25-27]. 上述特征结果表明合成了目标低共熔溶剂催化剂 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OAc})_2$.

3.1.3 热重分析

催化剂结构的稳定性通过热重分析考察. 如图 5 所示, 在 200°C 之前的低幅度失重为催化剂中少量水分的蒸发, 260°C 左右催化剂 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 中的离子液体和乙酸锌开始分解, 370°C 左右催化剂可能分解为了碳化物和 ZnO 的混合物, 因此在 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 的醇解反应中, 该催化剂具有良好的热稳定性.

3.2 催化剂活性评价

表 1 是 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 催化剂及其组成成分和其他催化剂催化 PET 的 EG 醇解的结果, 从表中可以看到使用 $0.25\text{ g } [\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2$, 在 5.0 g PET , 20.0 g EG , 190°C , 常压下反应 70 min 可以实现 56.9% 的 PET 转化率, 与 $[\text{Bmim}][\text{OAc}]$ 作为催化剂的催化结果相比, $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2$ 在短时间内就实现了 46.3% 的 BHET 产率, 说明其具有更高的催化性能. 使

图 4 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 、 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2$ 及 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 的红外光谱
Figure 4 FTIR spectrum of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 、 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2$ and $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OAc})_2$.

图 5 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 的热重曲线
Figure 5 TGA curve of $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OAc})_2$.

表 1 催化剂性能比较

Table 1 Performance comparison of catalysts

序号	催化剂	催化剂用量(g)	C_{PET} (%)	Y_{BHET} (%)
1 ^{a)}	$[\text{C}_2(\text{Mim})_2](\text{OAc})_2$	0.25	56.9	46.3
2 ^{a)}	$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	0.25	91.3	75.4
3 ^{a)}	$[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2\text{-}2\text{Zn}(\text{OAc})_2$	0.25	100	85.2
4 ^{b)}	$[\text{Bmim}][\text{OAc}]$	1.00	100	58.2
5 ^{b)}	$[\text{Bmim}][\text{OAc}]\text{-Zn}(\text{OAc})_2$	1.00	100	45.6

a) 反应条件: PET (40~60 mesh particles) 5.0 g, EG 20.0 g, 190℃, 70 min. b) 反应条件: PET (pellets) 3.0 g, EG 20.0 g, 190℃, 180 min^[10,26]

用0.25 g $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 时, PET的转化率为91.9%, BHET产率为75.4%, 而使用0.25 g的 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2\text{-}2\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 作为催化剂时, 相同条件下PET的转化率和BHET的产率分别提升到100%和85.2%, 且BHET的产率远高于使用单阳离子咪唑乙酸锌低共熔溶剂 $[\text{Bmim}][\text{OAc}]\text{-Zn}(\text{OAc})_2$ 作为催化剂、反应180 min得到的BHET的产率. 此外, 由于低共熔溶剂 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2\text{-}2\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 的阳离子是双咪唑阳离子, 具有较大的摩尔质量, 导致金属锌在该催化剂中的含量变低, 仅占19.3%, 但同质量的 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 中金属锌含量则占35.6%, 同样重量的催化剂, 该催化剂的金属含量低, 可大幅降低固废处理难度及成本. 实验结果表明路易斯酸 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 和碱 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2$ 的结合对PET的EG醇解具有协同催化作用.

3.3 催化醇解反应参数优化

为了获得该类催化剂醇解PET的最优条件, 本文分别考察了反应温度、EG用量、反应时间及催化剂用量对PET的EG醇解反应的影响. 在反应时间为70 min, 5.0 g PET, 20.0 g EG, 催化剂用量为PET质量的5%条件下, 研究了反应温度对PET的EG醇解反应的影响. 结果如图6a所示, 随着反应温度的升高, PET的转化率和BHET的产率均呈增长趋势. 因为解聚过程是吸热过程, 升温对催化解聚有着显著影响; 另一方面, 温度的升高会加快PET溶胀过程, 反应液中的催化剂与EG可以更容易与PET链中的酯键结合, 有利于降解反应^[28]. 当温度增至190℃时, PET完全转化, BHET的产率最高为85.2%. 而当温度增加至195℃时, BHET产率变化不大, 因此, 190℃可以认为是最佳的醇解反应温度.

反应时间对PET的EG醇解反应的影响如图6b所

示. 在190℃、5.0 g PET、20.0 g EG、催化剂为PET质量的5%的条件下, PET的转化率和BHET的产率随着反应时间的增加呈先增长后减小的趋势. 在反应时间为20~50 min阶段, PET的转化率和BHET产率快速上升, 而在反应时间为50~70 min阶段, PET的转化率和BHET产率的增长速率变得缓慢. 这主要是由于开始阶段溶剂中低聚物和BHET含量低, 醇解反应会迅速向着正反应的方向进行, 而后续当溶剂中低聚物和BHET含量变高后, 醇解反应平衡会左移直至达到平衡. 此外, 当反应时间延长至80 min时, BHET的产率有所降低, 此种结果也归因于BHET单体与低聚物之间的平衡关系. 因此, 70 min为最佳醇解反应时间, PET的转化率和BHET的产率达到最大值分别为100%和85.2%.

本文研究了催化剂用量对催化PET的EG醇解效率的影响. 如图6c所示, 反应条件为5.0 g PET、20.0 g EG、190℃、反应70 min时, 催化剂用量从PET质量的0%增加至5%过程中, PET转化率大幅度增加, 原因在于催化剂用量增加, 其催化活性位点增多, 加快了醇解反应速率. 但加入过量的催化剂对BHET的产率有着较为明显的影响, 当加入7%的催化剂时, BHET的产率降低至80.6%. 其可能的原因是, 在高温及过量催化剂存在的情况下, 溶液中BHET含量达到最高后, BHET与低聚物之间的平衡向左平移, 导致产率降低^[15], 而最佳的催化剂用量为PET质量的5%.

在5.0 g PET, 催化剂量为PET质量的5%, 190℃, 反应70 min条件下, 考察了EG用量对PET的EG醇解反应的影响, 结果如图6d所示. 当EG用量为10.0 g时, PET的转化率达到100%, 而BHET的产率仅为67.2%, 这主要归因于BHET与低聚物之间的平衡受到了EG浓度的影响, EG浓度越低, 低聚物越难以向BHET转化. 当EG

图 6 (a) 反应温度, (b) 反应时间, (c) 催化剂量, (d) EG用量对PET的EG醇解反应的影响

Figure 6 Effect of (a) reaction temperature, (b) reaction time, (c) catalyst amount and (d) glycol amount on PET glycolysis reaction.

用量增加后, BHET的产率随之增大, 当使用20.0 g EG时, BHET的产率达到最大为85.2%, 继续增加EG用量后PET转化率及BHET产率都出现了略微降低, 造成这种结果的原因是在过量EG溶剂中催化剂的浓度过低, 导致其催化性能的降低^[29]. 因此, 最佳的EG用量为20.0 g.

3.4 产物表征

已有研究表明, PET的EG醇解产物为BHET单体(主产物)和低聚物(二聚体或三聚体)(副产物)^[12,30,31]. 本文对副产物进行了GPC表征以确定其分子量. 三次测试结果表明(表2), 副产物的分子量 M_n 分别为409、

423和448, 与二聚体的理论分子量446相接近, 且PD值分别为1.07335、1.07565和1.04464, 说明副产物质量分布十分集中, 同时表明副产物主要为二聚体.

本文对得到的主产物(由1.4节中的滤液经旋转蒸发后于0℃下进行结晶获得)分别进行了NMR、DSC和TGA表征, 结果如图7所示. 用 ^1H NMR表征产物以进一步确认其结构信息. 图7a为产物的 ^1H NMR谱图, 8.13 ppm处的峰归属于苯环中氢的信号峰, 化学位移为4.96 ppm的峰归属于羟基中的氢, 化学位移为4.32 ppm的峰对应于 $-\text{COOCH}_2-$ 中的亚甲基氢, 而3.72 ppm处的峰为 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 的亚甲基氢的信号峰. 谱图中各峰的位移值及各峰面积的比例与文献^[12]中BHET的数据均一致, 证明该产物为BHET.

主产物的熔点通过DSC进行测定, 结果可知, DSC曲线中的吸热峰出现在110.02℃处, 该温度与BHET的理论熔点110℃值相近(图7b), 说明产物为BHET. 除了以上表征之外, 利用热重分析PET原料及主产物的分解温度, 如图7c所示, 从图中可以看出PET的分解温度在420℃左右, 而产物分别在230和400℃左右处出现了

表 2 副产物的GPC测定结果

Table 2 GPC determination results of by-products

序号	M_p	M_n	M_w	PD
1	472	409	439	1.07335
2	488	423	455	1.07565
3	513	448	486	1.04464

图7 主产物表征。(a) 降解产物的 ^1H NMR谱图; (b) 产物的DSC曲线; (c) 产物和PET原料的热重曲线(网络版彩图)

Figure 7 Characterization of main product. (a) ^1H NMR spectra of the degradation product; (b) DSC curves of the product; (c) TGA curves of PET raw material and the product (color online).

两次失重, 与已报道的文献中的BHET单体的热分解温度相近^[11], 因此再次验证了该主产物为BHET单体。

3.5 PET的乙二醇醇解反应过程研究

为了研究PET颗粒在EG中的醇解过程, 对不同反应时间下剩余的PET颗粒进行SEM形貌分析, 如图8所示。图8a中呈现的未经过反应的PET原料表面光滑平整; 而在图8b~d中, 未反应完全的PET表面较为粗糙, 分布着许多裂痕, 通过对比可以发现, 随着反应时间的增加, PET表面的裂痕逐渐增加, 最终脱落变成分子量较低的聚合物, 且更容易被解聚。由此可见, PET在EG中的醇解过程是在PET原料的表面进行的, PET从

表面被逐渐刻蚀, 而脱落的低分子量聚合物也同步进行着快速解聚, 最终解聚为BHET单体。

随后, 为了能从官能团的角度解析其降解过程, 本文对PET的EG醇解过程进行了原位红外监测(反应条件: 170°C , 催化剂0.25 g, PET 5.0 g, EG 20.0 g, 反应6 h), 原位红外谱图如图9所示。图中 735 、 1272 和 1724 cm^{-1} 处的特征峰分别代表了溶剂中BHET和可溶性低聚物中的苯环、C—O和C=O键的吸收峰。图9b显示, 随着反应时间的增加这些吸收峰的强度均呈现增长的趋势, 表明溶剂中BHET和可溶性低聚物含量逐渐增加。在反应开始到反应3 h左右的过程中, 这些特征峰的强度急剧增高, 表明此阶段PET原料的醇解速率很快。而后, 在反应3~5 h的过程中, 随着时间的延长, 特征峰强度的增长变得缓慢, 表明此过程中固体PET原料大部分已经解聚为可溶性低聚物和BHET单体。在反应5~6 h的过程中, 各个特征峰强度趋于不再变化, 此过程中发生的反应可能主要是可溶性低聚物与BHET之间的转化。接近6 h后, 特征峰的强度基本不变, 推测此时PET的醇解反应接近于平衡。

3.6 PET的乙二醇醇解动力学研究

PET的降解是一个复杂且多元的转化过程, 一般认为是PET长链在催化条件下转化为低聚物的过程, 而研究者通常只研究PET长链到可溶性低聚物的过程。PET的醇解反应动力学研究受多种因素的影响, 其中PET的尺寸大小及形状、催化剂相态、EG与PET的比例及反应时的搅拌速率等因素的影响较大。根据各种反应条件, 一些PET的醇解反应动力学模型已被提出,

图8 PET的SEM图。(a) 未反应的PET; (b) 反应30 min后的PET; (c) 反应40 min后的PET; (d) 反应50 min后的PET

Figure 8 SEM micrographs of PET. (a) Unreacted PET; (b) PET after 30 min of reaction; (c) PET after 40 min of reaction; (d) PET after 50 min of reaction.

图9 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2\text{-}2\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 催化PET醇解原位红外谱图. (a) 醇解过程三维红外谱图; (b) 特定峰强度随时间变化图(网络版彩图)

Figure 9 *In situ* IR spectra of PET glycolysis catalyzed by $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2\text{-}2\text{Zn}(\text{OAc})_2$. (a) Three-dimensional infrared spectrum of the alcoholysis process; (b) variation of specific peak intensity with time (color online).

如一级反应动力学^[10,32]、缩合模型^[33,34]和随机断裂模型^[35,36]等. 本文中催化剂溶于EG而PET不溶于EG, 且假设PET颗粒为球形, 结合PET的SEM形貌分析可以推断醇解反应发生在PET表面, 属于固-液两相反应. 因此, 本实验的动力学模型可以假定为缩核模型. PET的醇解反应的缩核模型动力学方程如下:

$$kt = [1 - (1 - X)^{2/3}] \quad (3)$$

图10 PET醇解动力学. (a) 温度的影响; (b) Arrhenius图

Figure 10 Kinetics of PET glycolysis. (a) Effect of temperature; (b) Arrhenius plot.

其中 X 为PET的转化率, k 为反应速率常数.

这里主要考察了温度对反应动力学的影响, 结果如图10a和表3所示, 将170、180、185和190℃下得到的数据带入式(3), 如图10a所示, 均呈现良好的线性关系($R^2 > 0.99$), 线性方程如表3所示. 四个温度下PET醇解的速率常数 k 分别为0.0048、0.0099、0.0129和0.0164 min^{-1} , 根据Arrhenius方程(式4):

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4)$$

其中 k 为反应速率常数, E_a 为活化能, R 为气体常数, T 为开尔文温度.

得到的Arrhenius曲线, 如图7b所示, 拟合所得方程为 $y = -12.709x + 23.373$ ($R^2 > 0.99$), 说明实验结果与假定的模型相吻合. 根据曲线斜率计算, 表观活化能为105.7 kJ/mol.

Liu等^[12]研究了 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 为催化剂时PET的EG醇解反应动力学, 得到的表观活化能为125.0 kJ/mol. 而 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2\text{-}2\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 催化下的PET的EG醇解反应的表观活化能低于 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 催化下的表观活化能, 也证明了 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2\text{-}2\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 对于PET的

表3 PET的EG醇解反应数据线性回归结果

Table 3 Linear regressive results of the data of PET glycolysis process

T (°C)	线性方程	线性相关系数
170	$y = 0.0048x - 0.0066$	0.9985
180	$y = 0.0099x + 0.0203$	0.9936
185	$y = 0.0129x + 0.0244$	0.9903
190	$y = 0.0164x + 0.0165$	0.9964

EG醇解具有良好的催化效果。

3.7 PET的乙二醇醇解催化机理推测

在离子液体催化PET醇解反应或其他酯交换反应中, 金属盐中的金属离子通常被认为起到进攻酯基上的羰基氧的作用^[26,27], 而乙酸根中的羧基会和EG中羟基的氢形成氢键作用^[12]。结合之前的研究, 推测 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2\cdot 2\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 催化PET的EG醇解的机理如图11所示。咪唑环中C-2连接的H是一种强氢键供体, 而 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 中的羰基氧可作为氢键受体, 两者形成氢键作用, 氢键的生成改变了 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 从双齿到单齿的配位结构^[25~27], 提高了锌离子与PET羰基氧的结合能力, 进一步使得PET酯键中的羰基碳质子化, 更易受到EG的亲核攻击; 并且与其他催化剂相比, 等摩尔数的 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2\cdot 2\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 可以为PET的羰基提供双倍该摩尔数的结合位点, 促进了锌离子与羰基的结合。而乙酸阴离子中的羧基与EG的羟基氢形成氢键, 增强了羟基氧的电负性, 使EG具有更强的亲核进攻能力, 进而更容易进攻PET的羰基碳。因此, 在该催化剂的作用下, 双阳离子和双阴离子的协同作用增加了酯键同时断裂的机会, 酯键的断裂速率得到提升, 进一

步产生低聚物、二聚体, 最后转化为BHET。

4 结论

本文成功制备出一种双咪唑阳离子液体乙酸锌低共熔溶剂 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2\cdot 2\text{Zn}(\text{OAc})_2$, 用于PET的EG醇解。该催化剂具有良好的催化效果, 实验结果表明, 最佳条件为反应温度为 190°C 下, 5.0 g PET, 20.0 g EG, 催化剂用量为0.25 g, 反应时间为70 min, PET转化率为100%, BHET产率可达85.2%。研究表明PET的EG醇解主要在PET的表面进行。根据缩核模型计算PET的EG醇解反应动力学, 表观活化能为 105.7 kJ/mol 。可能的反应机理推测为低共熔溶剂中氢键的形成, 使 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 配位结构从双齿转变为单齿, 提高了锌离子与PET羰基的结合能力, 而乙酸阴离子中的羧基与EG中的羟基氢形成了氢键, 增强了羟基氧的电负性, 这种多位点协同作用提升了低共熔溶剂的催化活性。同时, 通过低共熔溶剂的形成, 降低了金属在催化剂中的含量, 有利于后续金属固废处理。本研究为低共熔溶剂催化体系的设计、制备和应用提供了新的思路。

图11 $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2\cdot 2\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 催化PET醇解机理图

Figure 11 Proposed mechanism for PET glycolysis catalyzed by $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2\cdot 2\text{Zn}(\text{OAc})_2$.

参考文献

- 1 Qureshi MS, Oasmaa A, Pihkola H, Deviatkin I, Tenhunen A, Mannila J, Minkinen H, Pohjakallio M, Laine-Ylijoki J. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2020, 152: 104804
- 2 Basterretxea A, Jehanno C, Mecerreyes D, Sardon H. *ACS Macro Lett*, 2019, 8: 1055–1062
- 3 Shojaei B, Abtahi M, Najafi M. *Polym Adv Technol*, 2020, 31: 2912–2938
- 4 Du JT, Sun Q, Zeng XF, Wang D, Wang JX, Chen JF. *Chem Eng Sci*, 2020, 220: 115642
- 5 Malik N, Kumar P, Shrivastava S, Ghosh SB. *Int J Plast Technol*, 2017, 21: 1–24
- 6 Worch JC, Dove AP. *ACS Macro Lett*, 2020, 9: 1494–1506
- 7 Sun C, Chen X, Zhuo Q, Zhou T. *J Cent South Univ*, 2018, 25: 543–549
- 8 Kumagai S, Hirahashi S, Grause G, Kameda T, Toyoda H, Yoshioka T. *J Mater Cycle Waste Manag*, 2018, 20: 439–449
- 9 Chen F, Wang G, Shi C, Zhang Y, Zhang L, Li W, Yang F. *J Appl Polym Sci*, 2013, 127: 2809–2815
- 10 Al-Sabagh AM, Yehia FZ, Eissa AMF, Moustafa ME, Eshaq G, Rabie ARM, ElMetwally AE. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 18443–18451
- 11 Liu Y, Yao X, Yao H, Zhou Q, Xin J, Lu X, Zhang S. *Green Chem*, 2020, 22: 3122–3131
- 12 Liu B. Basic research on the application of ionic liquids and eutectic solvents in the alcoholysis of pet. Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2019 (in Chinese) [刘博. 离子液体及低共熔溶剂催化醇解PET的应用基础研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院大学, 2019]
- 13 Wang R, Wang T, Yu G, Chen X. *Polym Degrad Stab*, 2021, 183: 109463
- 14 Jin SB, Jeong JM, Son SG, Park SH, Lee KG, Choi BG. *Mater Today Commun*, 2021, 26: 101857
- 15 Zhu M, Li S, Li Z, Lu X, Zhang S. *Chem Eng J*, 2012, 185: 168–177
- 16 Bartolome L, Imran M, Lee KG, Sangalang A, Ahn JK, Kim DH. *Green Chem*, 2014, 16: 279–286
- 17 Cheng H, Chen S. *Chem Adv*, 2017, 29: 443–449 (in Chinese) [程海东, 陈双俊. 化学进展, 2017, 29: 443–449]
- 18 Scé F, Cano I, Martin C, Beobide G, Castillo Ó, de Pedro I. *New J Chem*, 2019, 43: 3476–3485
- 19 Zhou L, Lu X, Ju Z, Liu B, Yao H, Xu J, Zhou Q, Hu Y, Zhang S. *Green Chem*, 2019, 21: 897–906
- 20 Musale RM, Shukla SR. *Int J Plast Technol*, 2016, 20: 106–120
- 21 Zhang H, Li M, Yang B. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 2467–2474
- 22 Wang J, Zhang Z, Yang X, Li GS. *Chem Reagents*, 2009, 31: 719–722 (in Chinese) [王军, 张真真, 杨许召, 李刚森. 化学试剂, 2009, 31: 719–722]
- 23 Khan AS, Man Z, Arvina A, Bustam MA, Nasrullah A, Ullah Z, Sarwono A, Muhammad N. *J Mol Liquids*, 2017, 227: 98–105
- 24 Verma K, Sharma A, Singh J, Badru R. *Sustain Chem Pharmacy*, 2021, 20: 100377
- 25 Zhao X, Kang L, Wang N, An H, Li F, Wang Y. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 11335–11340
- 26 Al-Sabagh AM, Yehia FZ, Eissa AMF, Moustafa ME, Eshaq G, Rabie AM, ElMetwally AE. *Polym Degrad Stab*, 2014, 110: 364–377
- 27 Song X, Bian Z, Hui Y, Wang H, Liu F, Yu S. *Polym Degrad Stab*, 2019, 168: 108937
- 28 Wang H, Liu Y, Li Z, Zhang X, Zhang S, Zhang Y. *Eur Polym J*, 2009, 45: 1535–1544
- 29 Yue QF, Wang CX, Zhang LN, Ni Y, Jin YX. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96: 399–403
- 30 Hu Y, Wang Y, Zhang X, Qian J, Xing X, Wang X. *J Macromol Sci Part A*, 2020, 57: 430–438
- 31 Sert E, Yilmaz E, Atalay FS. *J Polym Environ*, 2019, 27: 2956–2962
- 32 Wang DC, Chen LW, Chiu WY. *Angew Makromol Chem*, 1995, 230: 47–71
- 33 Geng Y, Dong T, Fang P, Zhou Q, Lu X, Zhang S. *Polym Degrad Stab*, 2015, 117: 30–36
- 34 Liu B, Fu W, Lu X, Zhou Q, Zhang S. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 7: 3292–3300
- 35 Foulc MP, Bergeret A, Ferry L, Ienny P, Crespy A. *Polym Degrad Stab*, 2005, 89: 461–470
- 36 Genta M, Goto M, Sasaki M. *J Supercrit Fluids*, 2010, 52: 266–275

Alcoholysis of PET catalyzed by bimidazolium cationic zinc acetate deep eutectic solvent

Xisheng Chen^{1,2}, Junli Xu², Xingmei Lu^{2,3*}, Jiayu Xin^{2,3}, Qing Zhou^{2,3}, Dongxia Yan², Kangjun Wang^{1*}

¹ College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China

² Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

³ School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding authors (email: angle_79@tju.edu.cn; xmliu@ipe.ac.cn)

Abstract: The deep eutectic solvent catalyst $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2\text{-}2\text{Zn}(\text{OAc})_2$ with high thermal stability, multiple active sites and low metal content, was synthesized for the alcoholysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) in ethylene glycol (EG). The structure and thermal stability of the deep eutectic solvent catalyst were analyzed by using FTIR, NMR and TGA. The catalytic reaction parameters of reaction time, reaction temperature, and quantity of catalyst and EG were investigated and the optimum reaction conditions were 5% of PET mass, 1:4 PET:EG mass ratio, 190°C, and 70 min reaction time, which resulted in 100% conversion of PET and 85.2% yield of ethylene terephthalate (BHET). Through comparing the SEM images of PET before and after the reaction, and monitoring the PET glycolysis process with *in situ* infrared spectroscopy, the degradation process of PET was speculated. The kinetics of PET ethylene glycol alcoholysis reaction were also investigated. The possible reaction mechanism for the catalytic degradation of PET by $[\text{C}_2(\text{Mim})_2][\text{OAc}]_2\text{-}2\text{Zn}(\text{OAc})_2$ was proposed by combining the hydrogen bonding between bimidazolium cation and zinc acetate, and that between acetate anion and ethylene glycol.

Keywords: polyethylene terephthalate, bis(hydroxyethyl) terephthalate, catalysis, alcoholysis, deep eutectic solvent

doi: [10.1360/SSC-2021-0219](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0219)