



乙酰丙酮锌高效催化废弃PET醇解机理

曹静静¹, 范楚梦¹, 张蕾³, 江伟^{1*}, 曾桂香^{2*}, 孙平¹, 周天鹏¹, 林子恒¹, 李爱民¹, 张全兴¹

1. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 国家有机毒物污染控制与资源化工程技术研究中心, 南京 210023

2. 南京大学匡亚明学院和脑科学研究所, 南京 210023

3. 南京大学化学化工学院, 理论和计算化学研究所, 南京 210023

*通讯作者, E-mail: jiangwei@nju.edu.cn; gxzeng@nju.edu.cn

收稿日期: 2021-04-20; 接受日期: 2021-07-06; 网络版发表日期: 2021-10-28

国家重点研发计划(编号: YFC20181901404)资助项目

摘要 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)乙二醇醇解是把PET解聚为对苯二甲酸双羟乙酯(BHET)单体的高效方法, 对解决废弃PET回收资源化问题具有重要意义. 本研究针对传统醇解PET催化反应温度高、反应时间长、单体产率低等问题, 开发了乙酰丙酮锌催化废弃PET高效解聚为BHET单体的方法. 与已报道金属盐和离子液体催化剂相比, 乙酰丙酮锌催化性能优异. 在较温和的反应条件下(反应温度为175℃, 反应时间为30 min, 常压), PET的降解率达到100%以及BHET单体的产率可达88.1%. 动力学研究结果表明PET催化降解反应符合收缩动力学反应模型. 红外光谱和密度泛函理论计算表明, $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 与液相(EG)之间首先发生配体交换产生活性物种 $\text{Zn}(\text{acac})(\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{OH})$. 随后PET的醇解反应通过 Zn^{2+} 和去质子化乙二醇配体的协同反应机制进行.

关键词 乙酰丙酮锌, 废弃PET, 协同催化, BHET

1 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是世界上使用最广泛的聚酯塑料, 预计2050年全球产量将超过7200万吨/年^[1,2]. PET的产量每年仍在增加, 但是回收利用率却很低(约10 wt%). 并且因为PET在自然环境中难以降解, 会在海洋、陆地、大气中长期累积, 给环境带来了巨大的压力^[3~7]. 因此开发高效回收聚酯塑料的技术, 缓解塑料垃圾对环境造成的危害显得十分重要^[8~11]. 目前PET回收的技术分为以下三种: (1) 物理回收, 通过熔融-再挤压的方式回收废弃PET转化为再生原料. 但

是, 机械回收会导致塑料的质量、光学纯度及分子量降低. 且回收次数有限, 有研究表明第三次回收利用后, 塑料的延展性会下降到2.9%^[1,12]. (2) 生物回收, 通过生物水解酶把PET解聚为对苯二甲酸和乙二醇, 降解产物可以重新作为合成PET的原料, 实现循环利用^[13,14]. 与化学回收相比, 生物法解聚PET的效率相对较低. (3) 化学回收, 将废弃PET解聚为单体, 单体可用于PET的重新聚合, 且聚合后的性能与原始塑料相同. 化学回收是实现塑料生产-废弃-回收闭环路径中关键一环, 是一种可持续回收模式^[9,15,16].

PET化学回收方法主要有醇解、热解、水解、氨

引用格式: Cao J, Fan C, Zhang L, Jiang W, Zeng G, Sun P, Zhou T, Lin Y, Li A, Zhang Q. Glycolysis mechanism of efficient catalyzing waste polyethylene terephthalate by zinc acetylacetonate. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1637–1645, doi: [10.1360/SSC-2021-0100](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0100)

解和氢解^[17-20]. 热解过程通常需要苛刻的反应条件(温度 $\geq 250\sim 300^\circ\text{C}$). 水解或氢解过程需要高温、高压且有大量废酸、废碱溶液的产生. 乙二醇醇解PET可以直接解聚得到BHET单体受到了广泛的关注和研究^[21]. 目前乙二醇醇解PET的催化机理主要有两种(图1): (1) Lewis酸催化醇解PET, 催化剂主要有Zn、Mn、Co等金属盐、金属氧化物和金属纳米颗粒等^[22-27]. 一般情况下, 金属盐中的金属离子具有Lewis酸性, 能够活化PET的羰基氧, 从而有利于乙二醇进攻PET的羰基碳, 使C-O更容易断键. 虽然这类金属盐对PET具有高转化率, 但是也存在一些亟需改善的问题, 如较高的反应温度(最高可到 300°C)、较长的反应时间(1~8 h)和相对较低BHET产率(50%~80%). (2) 酸碱协同催化醇解PET, 主要有离子液体(ILs)类、低共熔溶剂(DES)类催化剂^[28-32]. ILs或DES结构中的阳离子(或金属离子)具有Lewis酸性, 能够活化PET的羰基氧. 阴离子为Brønsted碱, 可以与乙二醇的羟基形成氢键, 增强乙二醇的羟基氧的电负性, 更容易攻击PET的羰基碳. 此类催化反应温和、绿色. 但存在单体产率相对较低(50%~85%)、催化剂纯化过程困难、反应时间相对较长(2~4 h)的问题. 因此, 开发一种低温、快速高效催化醇解PET的催化剂, 仍然是PET解聚回收的研究重点.

Leibler等^[33,34]报道了环氧酸和环氧酸酐网络的拓扑结构可以通过乙酰丙酮锌($\text{Zn}(\text{acac})_2$)催化酯交换反应重新排列聚合得到. 此外, 在此基础上进一步研究了

利用工业级的热塑性塑料聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)为原料, 采用 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 催化加成和酯交换反应挤出法制备了PBT玻璃体. 张锁江等^[35]采用乙酰丙酮钴催化碳酸二甲酯(DMC)与双酚A (BPA)反应, 羧基甲基化产物转化率高及选择性好. 张金文等^[36]利用 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 催化丁香酚基环氧树脂与琥珀酸之间的交联聚合反应, 高温下利用醇羟基引发聚合物之间断裂解聚为单体. 以上结果表明, $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 可以促进-COOH与-OH之间的酯交换反应, 锌离子是酯交换反应的关键因素. 那么在具有酯键的PET的解聚过程中, $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 能否起到同样的作用呢? 我们以一系列乙酰丙酮金属盐作为催化剂, 将废弃PET解聚成BHET单体, 探究解聚反应的影响因素和机理. 结果表明, $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 在较温和的反应条件下(反应温度为 175°C , 反应时间为30 min, 常压), PET转化率可达100%, BHET单体产率达88.1%. 通过实验和密度泛函(DFT)计算结果表明, 乙二醇和 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 发生配体交换生成活性物种 $\text{Zn}(\text{acac})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$, 随后PET的降解通过 $\text{Zn}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的协同相互作用机制发生. 去质子化乙二醇配体的产生是高效催化PET解聚的关键因素.

2 实验部分

2.1 试剂与材料

废弃PET ($M_w=27750$, $\text{PD}=1.9$, 垃圾场收集的PET瓶片(机械磨成40目的粉末和PET片); 乙酰丙酮锌、乙

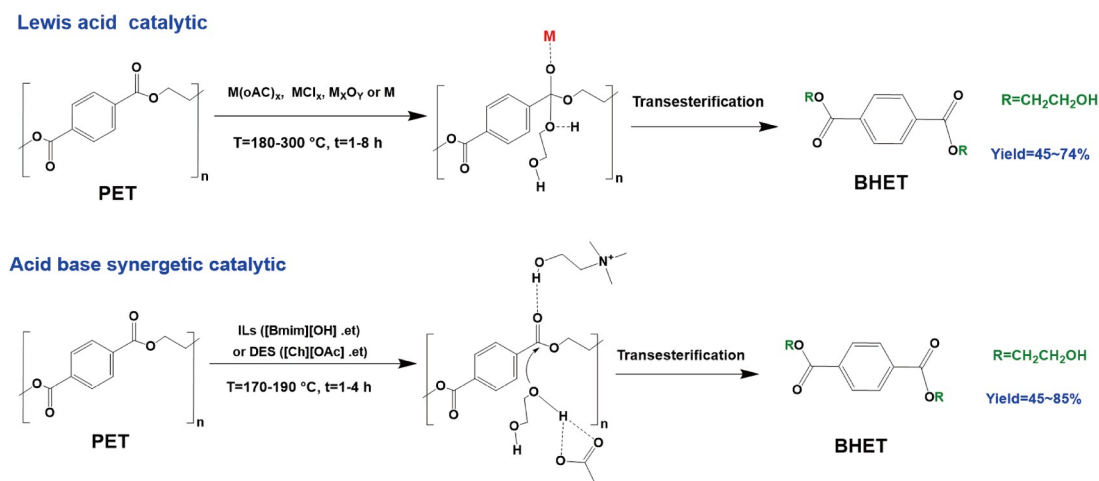


图1 PET乙二醇醇解机理(网络版彩图)

Figure 1 PET glycolysis mechanism (color online).

酞丙酮钴、乙酰丙酮铁、乙酰丙酮锰、乙酰丙酮镍、乙酰丙酮铝、乙酰丙酮铜、乙酰丙酮钠、乙酰丙酮、乙二醇(分析纯, 上海麦克林试剂公司, 中国).

2.2 PET催化醇解过程及表征方法

2.2.1 PET催化降解实验

催化醇解的实验过程如下: 首先将PET (2.0 g)、催化剂和乙二醇按一定质量比加入50 mL的三口圆底烧瓶中, 实验中采用磁力搅拌和回流冷凝的方式进行. 废弃PET催化醇解的反应条件设定为: 反应温度140~190℃、反应时间0.5~2 h、氮气气氛. 当烧瓶浸入到设定温度的油浴中时开始计时. 不同的乙酰丙酮金属盐催化醇解PET实验均采用相同的实验步骤.

2.2.2 PET降解后的处理过程

每次降解反应完成后, 加入大量去离子水. 经过搅拌和过滤后, 滤饼为未解聚的PET和低聚物, 滤液为乙二醇、催化剂、水和单体的混合溶液. 收集未解聚的PET, 在80℃烘干称重. PET转化率定义为式(1):

$$\text{PET conversion} = \frac{W_{\text{PET}} - W_0}{W_{\text{PET}}} \times 100\%, \quad (1)$$

其中 W_{PET} 为PET的初始重量, W_0 为未解聚PET的重量.

使用旋转蒸发仪将产物中多余的水分蒸发, 温度设定为60℃. 剩余溶液于4℃保存12 h, 过滤收集白色针状晶体, 室温下真空干燥. 通过高效液相色谱(HPLC)分析反应液得到BHET单体的产率. 使用式(2)计算产物中BHET的收率:

$$\text{BHET yield} = \frac{\text{moles of BHET}}{\text{moles of initial PET units}} \times 100\% \quad (2)$$

2.2.3 反应过程及产物表征方法

PET醇解产物分析: ^1H 、 ^{13}C NMR在Bruker ECA-600核磁共振光谱仪(德国)上进行分析. 采用Nicolet iS5红外光谱仪(FTIR, Thermofisher, 美国)配备衰减全反射率(ATR)模式, 对产物BHET和PET的结构进行表征. 采用Bruker D8 X射线粉末衍射(XRD, 德国)分析产物BHET和PET的晶体结构, 2θ 范围是5°~80°. 采用热分析仪器(TGA, TA Discovery)对BHET和PET进行热分解分析, 加热速率为10℃/min、温度范围为25~600℃、反应气氛为氮气. 使用差示扫描量热仪(DSC, TA Discovery)对BHET的吸热峰进行分析, 加热速率为10℃/min、温度范围为-90~150℃、氮气气氛. 高效液相色谱配备示差折光检测器, C18柱. 高效液相色谱分析方法: 柱温为30℃, 检测器温度为50℃, 溶剂甲醇/水的比例($v/v=50:50$)和流速为0.5 mL/min、进样量为10 μL 、运行时间为10 min. 利用电感耦合等离子光谱发生仪(ICP)分析产物中锌的含量.

3 结果与讨论

3.1 PET和降解产物的分析

PET催化降解得到的主要产物分析(图2). 产物溶解在DMSO- d_6 中, 通过 ^1H NMR、 ^{13}C NMR对其结构进行分析. ^1H NMR谱显示, 8.13 ppm的单峰对应于苯环上的四个芳香质子, $\delta=4.9$ ppm处的峰值表示羟基质子, 在4.32和3.72 ppm处的峰值分别表示连接到COO-CH₂和CH₂-OH的亚甲基质子. ^{13}C NMR谱也进一步验证产物为BHET单体, 与文献报道的结构一致^[37]. 并且核磁共振波谱中没有其他信号峰, 表明产物中

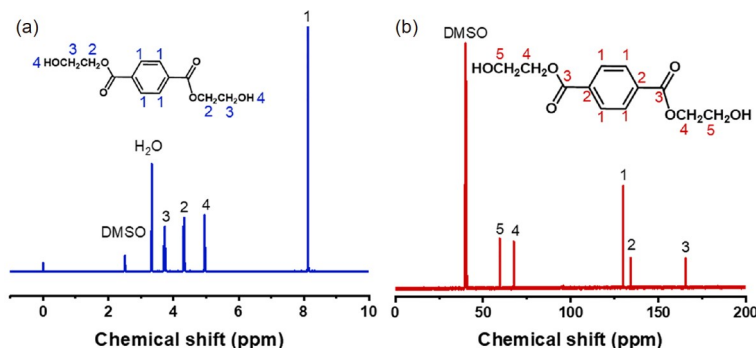


图2 产物核磁分析. (a) ^1H NMR; (b) ^{13}C NMR(网络版彩图)

Figure 2 NMR analysis of the product. (a) ^1H NMR spectrum; (b) ^{13}C NMR spectrum (color online).

BHET单体纯度较高^[24]。根据ICP测试结果可知,产物中锌的含量为BHET的0.01%。

图S1a为PET和BHET的XRD图谱(网络版补充材料), PET在 $2\theta=17.3^\circ$ 、 22.3° 和 25.1° 处显示出较宽的衍射峰,说明PET为典型的聚酯晶体结构。BHET单体的衍射峰尖锐,相对强度较高,表明 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 催化得到的BHET具有较高的结晶度。图S1b为PET与BHET红外光谱图,从图中可以看出PET与BHET的结构具有相似性,但是也存在明显的区别。如 3294 和 1126 cm^{-1} 处的峰为BHET的羟基伸缩振动峰, 2956 和 2874 cm^{-1} 处的吸收峰归因于BHET亚甲基的伸缩振动峰, 1709 、 1126 和 1068 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应的是 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动、 $\text{C}-\text{O}$ 不对称振动和 $\text{C}-\text{O}$ 对称振动^[37,38]。结果与文献报道的BHET峰位置一致。图S1c为PET和BHET的热重分析曲线,PET的热分解为一次热解,在 436°C 时开始,重量损失约为85 wt%。而产物BHET的热分解分为两个阶段,在 240°C 时约25 wt%的第一次重量损失。在 430°C 时,第二次重量损失约65 wt%,对应于BHET热分解的再聚合。图S1d为BHET的DSC曲线,在 109.8°C 处显示出一个明显的吸热峰,这与报道的BHET单体的熔点一致^[37]。

3.2 PET解聚条件的优化

首先研究不同乙酰丙酮金属盐醇解PET的催化活性。BHET单体产率通过经HPLC计算得到。图3a为实验条件在温度 175°C 、反应时间30 min、5 wt%的催化剂、EG:PET ($m/m=4:1$)和反应压力1 atm,采用不同的乙酰丙酮金属盐作为催化剂的实验结果。结果表明,乙酰丙酮金属盐催化活性的顺序为 $\text{Zn}(\text{acac})_2 > \text{Co}(\text{acac})_3 > \text{Co}(\text{acac})_2 > \text{Mn}(\text{acac})_2 > \text{Fe}(\text{acac})_3 > \text{Cu}(\text{acac})_2 > \text{Ni}(\text{acac})_2 > \text{Na}(\text{acac}) > \text{Al}(\text{acac})_3$ 。其中, $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 表现出的催化活性最佳,PET转化率为100%,BHET产率为88.1%。与已报道文献中的金属活性一致^[28,29],说明在PET醇解过程中,金属离子与PET的羰基氧的相互作用存在活性大小差异。因此选择 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 作为醇解工艺条件优化的最佳催化剂。

根据之前的研究报道,大多数醇解反应温度低于PET的熔点温度。因此设定反应温度范围为 $140\sim 190^\circ\text{C}$,实验结果如图3b所示。随着反应温度从 140°C 升高到 170°C ,PET转化率和BHET单体的产率逐渐升高,在 170°C 时PET能够100%转化。当反应温度升高至

175°C 时,BHET产率达到最大值(88.1%),但当反应温度升高到 180°C 时,BHET产率为88.5%。这是因为随着温度的升高,BHET单体与低聚物之间已经达到化学反应平衡。因此,选择 175°C 为最佳反应温度。

催化时间决定反应速度的大小,设定反应时间为 $15\sim 120\text{ min}$,结果如图3c所示。当反应时间为15 min时,PET转化率为92%,BHET产率为78%。反应时间为30 min时,BHET产率达到最大值88.1%。但随着反应时间延长到60 min,PET的转化率保持不变,而BHET的产率略有下降。因此,选择最佳反应时间为30 min。

探讨催化剂用量对PET醇解的影响,设定催化剂用量的范围为 $0.5\sim 10.0\text{ wt}\%$,实验结果如图3d所示。当催化剂浓度从0%到3.75%时,PET转化率和BHET产率迅速增加。这是由于催化剂用量的增加提供了大量的活性中心,使得反应快速达到化学平衡。当催化剂浓度达到5 wt%时,BHET产率达到最大平衡值88.1%,超过此浓度后,产率几乎保持不变。因此,选择催化剂的最佳用量为5 wt%。

PET醇解过程是一个固相(PET)-液相(EG)的非均相反应过程。因此,乙二醇应在醇解过程中使PET颗粒表面完全润湿,实验结果如图3e所示。乙二醇用量从6.0 g增加到8.0 g时,PET的醇解达到平衡,BHET的产率达到最大值88.1%。但随着乙二醇用量的增加,BHET的产率有所下降,这可能是由于催化剂浓度的降低,影响了固液相的接触面积。乙二醇的量为PET质量的4倍,为最佳用量。对比之前文献报道的催化效率详见表S2(网络版补充材料)。

根据之前的研究报道,PET醇解反应的动力学模型有收缩核模型、随机断裂模型和其他数学模型。而本文的醇解实验选取的PET颗粒尺寸较小,可以视为球形。因此,该醇解过程可以认为是发生在PET表面的固-液两相的反应。基于以上假设,我们首先假设该反应的动力学模型为收缩核模型。收缩核模型的动力学方程为

$$Kt = [1 - (1 - X)^{2/3}]$$

如上所述,温度是PET醇解的关键因素,将 170 、 175 、 180°C 的实验结果引入收缩核模型(图S2a)。结果表明收缩核模型具有良好的线性关系,线性相关系数大于0.99。图S2b的Arrhenius曲线显示出良好的线性相关性,相关系数大于0.99。拟合的Arrhenius方程为 $y=$

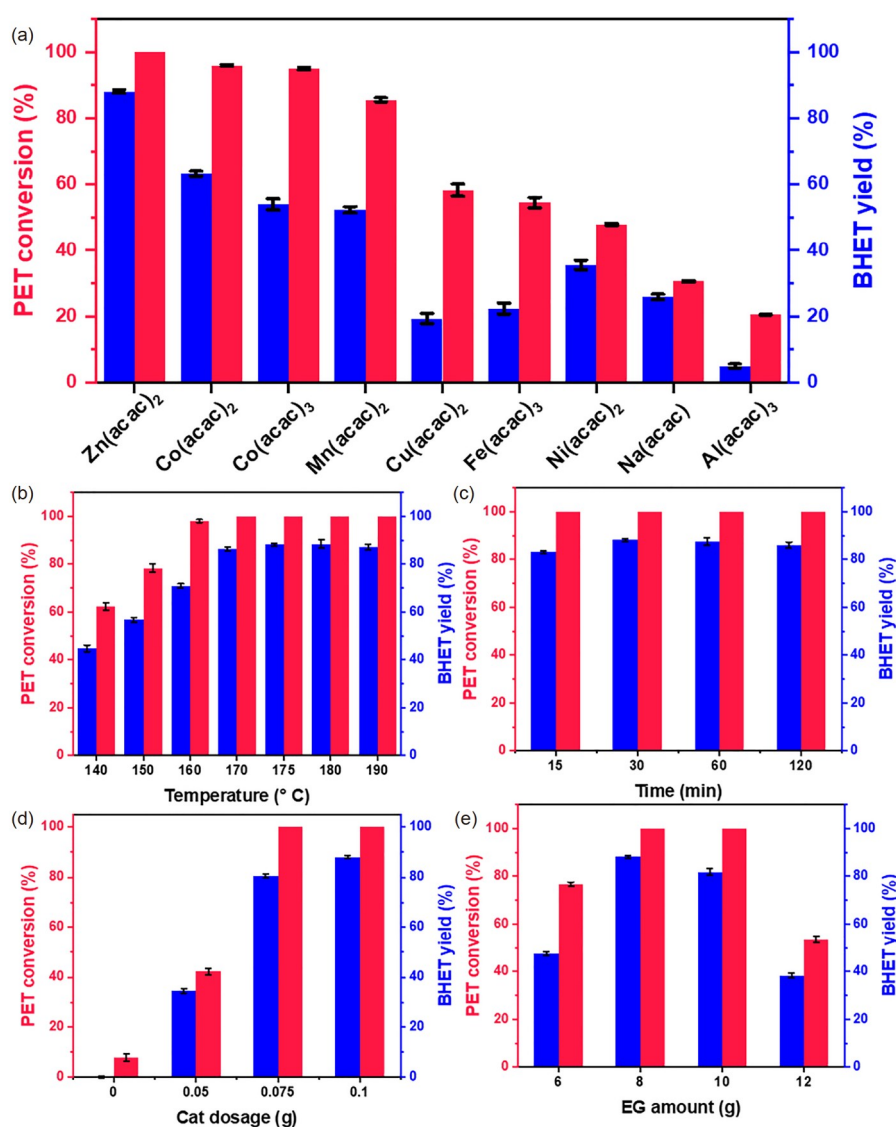


图3 (a) 不同的乙酰丙酮金属盐对PET催化醇解的转化率和产率的结果. 反应条件对PET醇解的影响: (b) 反应温度; (c) 反应时间; (d) 催化剂用量; (e) 乙二醇用量(网络版彩图)

Figure 3 (a) Conversion and yield of PET glycolysis catalyzed by different acetylacetonate metal salts. The effects of reaction conditions on PET glycolysis are as follows: (b) reaction temperature; (c) reaction time; (d) amount of catalyst; (e) amount of ethylene glycol (color online).

$-34.8x+73.1$. 这证明了实验结果与之前假设的模型是一致的. 由Arrhenius曲线斜率计算, 表观活化能为 $95.05 \text{ kJ mol}^{-1}$. 此外, 随着温度的升高, 反应常数迅速增加, 说明温度对PET降解的影响很大, 这与之前的文献报道是一致的^[31].

催化剂的循环利用. 从经济成本和绿色环保的角度来看, 催化剂的回收利用是一个重要问题. PET转化率和BHET收率的结果如图S4所示. 可以看出, 催化剂经过5次循环后仍然有效.

3.3 PET催化醇解的机理

PET醇解的酯交换反应中, 锌盐通常作为Lewis酸催化剂, 与PET链上的羰基氧发生亲核反应^[29,33]. 本研究发现Zn(acac)₂能够高效催化醇解PET的原因可能是由于Zn²⁺和乙酰丙酮配体在PET醇解过程中的协同催化作用有关. 为了验证上述猜测, 通过¹H NMR对乙二醇和Zn(acac)₂之间的相互作用进行了表征, 结果如图4所示. 在Zn(acac)₂的光谱中, EG中羟基氢的化学位移

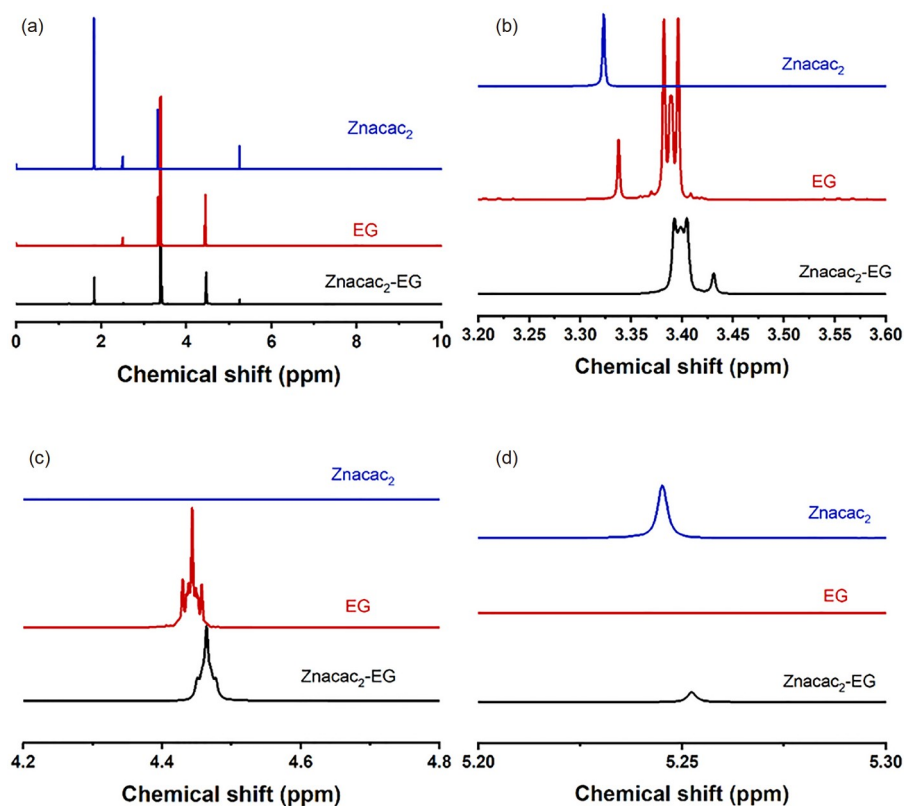


图4 (a) $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 、EG和 $\text{Zn}(\text{acac})_2/\text{EG}$ 的核磁总谱图; (b~d) 不同位移的谱图(网络版彩图)

Figure 4 (a) ^1H NMR patterns of $\text{Zn}(\text{acac})_2$, EG and $\text{Zn}(\text{acac})_2/\text{EG}$; (b~d) the ^1H NMR patterns of different shift (color online).

为4.44 ppm, 而 $\text{Zn}(\text{acac})_2/\text{EG}$ 核磁谱图的结果显示该值为4.71和5.53 ppm, 说明随着 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 的加入, 乙二醇中羟基的氢信号向低场移动. 乙酰丙酮配体中甲基氢的化学位移向高场移动. 因此, 推测化学位移的变化是由于乙二醇中乙酰丙酮的氧和乙二醇的羟基氢之间形成了氢键. ATR-FTIR光谱表征分析EG、 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{acac})_2/\text{EG}$ 对应的特征峰, 结果如图5和表S1(网络版补充材料)所示. 乙二醇的亚甲基峰对应的波长是2938和2836 cm^{-1} , 而 $\text{Zn}(\text{acac})_2/\text{EG}$ 的亚甲基峰对应的波长是2875和2815 cm^{-1} 的配位环境发生变化, 导致亚甲基的特征峰发生蓝移, 说明亚甲基的伸缩振动峰向低波数移动, 表明乙酰丙酮配体的亚甲基与乙二醇之间存在相互作用^[39]. 图6的DFT计算结果表明乙酰丙酮与乙二醇在形成 $\text{TS}_{2/4}$ 后, 脱掉乙酰丙酮形成具有催化活性物种的结构4. 波长为2721和2684 cm^{-1} 对应的特征峰为乙酰丙酮的 $\text{O}=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰, 进一步验证反应过程中乙酰丙酮配体与乙二醇之间形成了氢键. 对于乙酰丙酮锌的1505 cm^{-1} 对应的 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动

峰; 1451和1360 cm^{-1} 对应的 $-\text{CH}_3$ 的反伸缩振动峰和伸缩振动峰以及1258和1192 cm^{-1} 对应的 $\text{C}-\text{C}$ 拉伸和弯

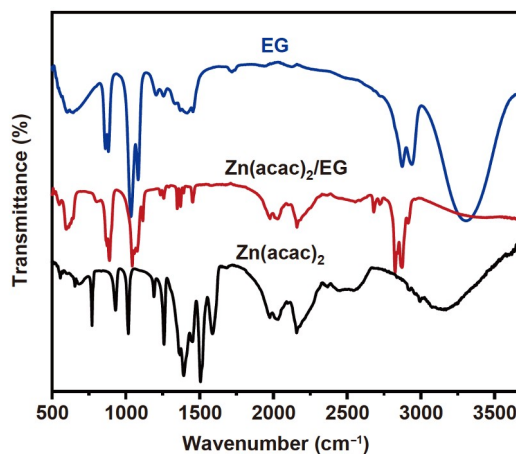


图5 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 、EG和 $\text{Zn}(\text{acac})_2/\text{EG}$ 的红外光谱图(网络版彩图)

Figure 5 ATR-FTIR spectra of $\text{Zn}(\text{acac})_2$, EG and $\text{Zn}(\text{acac})_2/\text{EG}$ (color online).

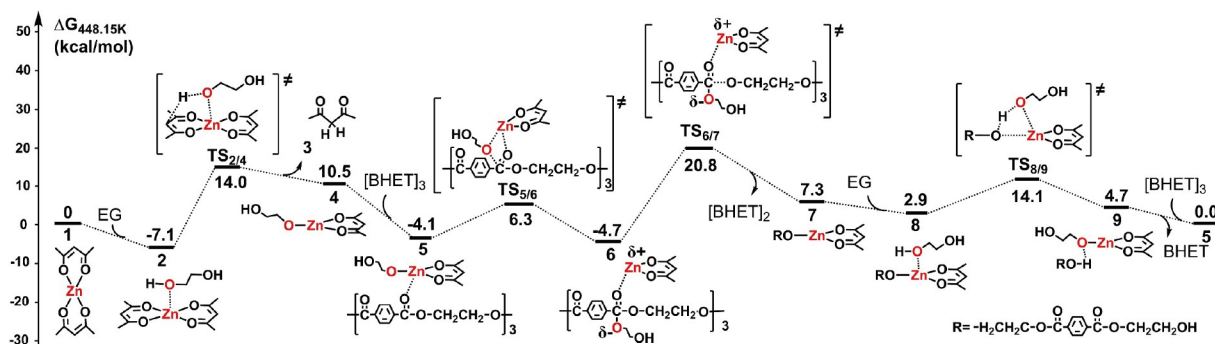


图 6 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 催化解聚 PET 的自由能图(网络版彩图)

Figure 6 Free energy diagram of PET depolymerization catalyzed by $\text{Zn}(\text{acac})_2$ (color online).

曲振动峰在反应后强度均发生大幅度下降, 乙酰丙酮锌配体中乙酰丙酮脱落一个配体形成的复合结构 ($\text{Znacac-OCH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$), 与 DFT 计算结构一致。波长为 2721 和 2684 cm^{-1} 对应的特征峰为乙酰丙酮的 $\text{O}=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰, 进一步验证了反应过程中乙酰丙酮配体与乙二醇之间形成氢键。

除了实验结果验证催化机制外, 进一步通过 DFT 计算结果研究了 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 催化醇解 PET 解聚的反应机制。计算细节见网络版补充材料。最优反应路径如图 6 所示。首先, 乙二醇吸附到 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 上形成配合物稳定的配合物 2, 反应能为 -7.1 kcal/mol。其次, 乙二醇的 $\text{O}-\text{H}$ 键在 Zn 和配体的 C 原子协同相互作用下发生断裂, 生成配合物 4, 同时释放出乙酰丙酮化合物 3。该反应过程与红外和核磁数据结果一致。这一步的反应活化能 ($\Delta G^\ddagger$) 为 14.0 kcal/mol, 反应能 (ΔG) 为 10.5 kcal/mol。随后, $[\text{BHET}]_3$ 中的羰基氧配位到配合物 4 的 Zn 中心上形成稳定的配合物 5, 反应放热 14.6 kcal/mol。从 5 开始, $[\text{BHET}]_3$ 中的羰基 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{Zn}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 键发生插入反应生成配合物 6。插入反应的 $\Delta G^\ddagger$ 和 ΔG 分别为 10.4 和 -0.6 kcal/mol, 说明反应较容易发生。接着, 羰基碳上 $\text{C}-\text{OR}$ ($\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 为简洁起见, 我们用 R 代表去质子化的 BHET) 键发生断裂, OR 基团从羰基碳转移到 Zn 中心上, 生成 BHET 二聚体和新的配合物 7。 $\text{C}-\text{O}$ 键断裂反应能垒为 25.5 kcal/mol, 是反应循环的决速步骤。该反应吸热 12.0 kcal/mol, 说明配合物 7 不稳定。因此, 7 很容易和环境中的乙二醇发生配合生成较稳定的配合物 8。最后, 通过醇解反应生成 BHET 单体和催化剂活性物 4。如图 6 所示, BHET 和 4 通过氢键连接成配合物 9。反应的 $\Delta G^\ddagger$ 和 ΔG 分别为 17.0

和 1.8 kcal/mol, 说明醇解反应可以快速发生。BHET 若直接从 9 上解离, 反应吸热 10 kcal/mol (图 S6), 说明 BHET 不能通过直接解离路径得到释放。若 BHET 单体和其三聚体发生配体交换生成配合物 5, 则反应放热 4.7 kcal/mol, 说明 BHET 可通过配体交换得到释放。综上所述, 催化剂的活性物种是化合物 4 而非 1 ($\text{Zn}(\text{acac})_2$)。反应的决速步骤是 $\text{C}-\text{O}$ 键断裂, 反应能垒为 25.5 kcal/mol。PET 降解过程是在 $\text{Zn}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的协同作用下发生的, 该反应机理不同于已有的文献报道^[40,41]。若反应通过传统的反应机理发生, 即羰基氧吸附到 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 上, 然后 PET 和乙二醇发生醇解反应, 其反应能垒高达 40.8 kcal/mol, 说明去质子化的乙二醇配体的出现, 对 PET 的快速降解起到关键性的作用。其他醇解路径的 DFT 计算结果见图 S7, S8。最终确定 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 协同催化 PET 醇解的最优路径为图 6。

综上所述, PET 催化醇解是在锌和去质子化乙二醇配体协同相互作用下进行的, 不同于传统的分步醇解机理^[22,42,43]。计算反应机制归为以下 4 点: (1) 乙酰丙酮锌和乙二醇发生配体交换, 产生催化活性物种 4 ($\text{Zn}(\text{acac})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$); (2) PET 通过羰基氧配位到锌中心形成配合物 5; 随后羰基的碳氧双键插入至 $\text{Zn}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 键, 形成配合物 6; (3) PET 链上碳氧键发生断裂, BHET^- 和 $\text{Zn}(\text{acac})^+$ 发生还原消除反应生产配合物 7, 同时释放出 $[\text{BHET}]_2$; (4) 配合物 7 和 EG 发生配体交换实现活性物种 4 的再生, 同时释放出 BHET 单体。

4 结论

本文利用 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 等乙酰丙酮金属盐催化乙二醇

醇解PET, 该催化反应是快速、高转化率、高产率过程. 实验结果表明, $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 在PET的乙二醇醇解中表现出优异的降解性能和单体产率. 在175℃下, 使用 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ (5 wt%)、1,2-乙二醇(8.0 g)和PET (2.0 g)进行30 min的醇解, BHET的产率达到最大(88.1%). 此外, 还对反应动力学进行了研究, 结果表明, PET的醇解反

应应为一级反应, 活化能为95.05 kJ/mol. 实验结果和DFT计算表明, 高效醇解PET归因于锌离子和去质子化的乙二醇的协同效应, 其在醇解过程中起着关键作用. 这种协同效应可以极大地提高 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 的催化活性. 本研究可为高分子废弃物的降解及其他酯交换反应提供有价值的参考.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Rahimi AR, García JM. *Nat Rev Chem*, 2017, 1: 0046
- 2 Kratish Y, Li J, Liu S, Gao Y, Marks TJ. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 19857–19861
- 3 Sun XD, Yuan XZ, Jia Y, Feng LJ, Zhu FP, Dong SS, Liu J, Kong X, Tian H, Duan JL, Ding Z, Wang SG, Xing B. *Nat Nanotechnol*, 2020, 15: 755–760
- 4 Weber A, Scherer C, Brennholt N, Reifferscheid G, Wagner M. *Environ Pollut*, 2018, 234: 181–189
- 5 Law KL, Thompson RC. *Science*, 2014, 345: 144–145
- 6 Rochman CM, Browne MA, Halpern BS, Hentschel BT, Hoh E, Karapanagioti HK, Rios-Mendoza LM, Takada H, Teh S, Thompson RC. *Nature*, 2013, 494: 169–171
- 7 Jambeck JR, Geyer R, Wilcox C, Siegler TR, Perryman M, Andrady A, Narayan R, Law KL. *Science*, 2015, 347: 768–771
- 8 Carey J. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114: 612–616
- 9 Coates GW, Getzler YDYL. *Nat Rev Mater*, 2020, 5: 501–516
- 10 Sardon H, Dove AP. *Science*, 2018, 360: 380–381
- 11 Geyer R, Jambeck JR, Law KL. *Sci Adv*, 2017, 3: e1700782
- 12 Ragaert K, Delva L, Van Geem K. *Waste Manage*, 2017, 69: 24–58
- 13 Bornscheuer UT. *Science*, 2016, 351: 1154–1155
- 14 Tournier V, Topham CM, Gilles A, David B, Folgoas C, Moya-Leclair E, Kamionka E, Desrousseaux ML, Texier H, Gavalda S, Cot M, Guémard E, Dalibey M, Nomme J, Cioci G, Barbe S, Chateau M, André I, Duquesne S, Marty A. *Nature*, 2020, 580: 216–219
- 15 Hong M, Chen EYX. *Green Chem*, 2017, 19: 3692–3706
- 16 Sinha V, Patel MR, Patel JV. *J Polym Environ*, 2008, 18: 8–25
- 17 Westhues S, Idel J, Klankermayer J. *Sci Adv*, 2018, 4: eaat9669
- 18 Yoshioka T, Handa T, Grause G, Lei Z, Inomata H, Mizoguchi T. *J Anal Appl Pyroly*, 2005, 73: 139–144
- 19 Shukla SR, Harad AM. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91: 1850–1854
- 20 George N, Kurian T. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 14185–14198
- 21 Al-Sabagh AM, Yehia FZ, Harding DRK, Eshaq G, ElMetwally AE. *Green Chem*, 2016, 18: 3997–4003
- 22 Bartolome L, Imran M, Lee KG, Sangalang A, Ahn JK, Kim DH. *Green Chem*, 2014, 16: 279–286
- 23 Veregue FR, Pereira da Silva CT, Moisés MP, Meneguín JG, Guilherme MR, Arroyo PA, Favaro SL, Radovanovic E, Giroto EM, Rinaldi AW. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 12017–12024
- 24 Imran M, Kim DH, Al-Masry WA, Mahmood A, Hassan A, Haider S, Ramay SM. *Polym Degrad Stab*, 2013, 98: 904–915
- 25 Eshaq G, ElMetwally AE. *J Mol Liq*, 2016, 214: 1–6
- 26 Chen F, Yang F, Wang G, Li W. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131: 41053
- 27 López-Fonseca R, Duque-Ingunza I, de Rivas B, Arnaiz S, Gutiérrez-Ortiz JL. *Polym Degrad Stab*, 2010, 95: 1022–1028
- 28 Al-Sabagh AM, Yehia FZ, Eissa AMF, Moustafa ME, Eshaq G, Rabie AM, ElMetwally AE. *Polym Degrad Stab*, 2014, 110: 364–377

- 29 Liu B, Fu W, Lu X, Zhou Q, Zhang S. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 7: 3292–3300
- 30 Al-Sabagh AM, Yehia FZ, Eissa AMMF, Moustafa ME, Eshaq G, Rabie ARM, ElMetwally AE. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 18443–18451
- 31 Wang Q, Yao X, Geng Y, Zhou Q, Lu X, Zhang S. *Green Chem*, 2015, 17: 2473–2479
- 32 Wang Q, Yao X, Tang S, Lu XM, Zhang XP, Zhang SJ. *Green Chem*, 2012, 14: 2259–2566
- 33 Capelot M, Montarnal D, Tournilhac F, Leibler L. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 7664–7667
- 34 Demongeot A, Groote R, Goossens H, Hoeks T, Tournilhac F, Leibler L. *Macromolecules*, 2017, 50: 6117–6127
- 35 An H, Yang Z, Bi K, Xu F, Huo F, Li C, Fang W, Zhang Z, Lan X, Zhang S. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 13948–13955
- 36 Liu T, Hao C, Wang L, Li Y, Liu W, Xin J, Zhang J. *Macromolecules*, 2017, 50: 8588–8597
- 37 Liu Y, Yao X, Yao H, Zhou Q, Xin J, Lu X, Zhang S. *Green Chem*, 2020, 22: 3122–3131
- 38 Fang P, Liu B, Xu J, Zhou Q, Zhang S, Ma J, Lu X. *Polym Degrad Stab*, 2018, 156: 22–31
- 39 Xu Z, Li H, Wang C, Han S. Effect of N···H hydrogen bond in diethylamine on methylene stretching vibration frequency. In: The 14th National Conference on Molecular Spectroscopy. Changchun, 2006, 26: 101–102 (in Chinese) [徐征, 李浩然, 王从敏, 韩世钧. 二乙胺中N···H氢键对亚甲基伸缩振动频率的影响. 见: 第十四届全国分子光谱学学术会议. 长春, 2006, 26: 101–102]
- 40 Nabid MR, Bide Y, Jafari M. *Polym Degrad Stab*, 2019, 169: 108962
- 41 Jehanno C, Demarteau J, Mantione D, Arno MC, Ruipérez F, Hedrick JL, Dove AP, Sardon H. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 6710–6717
- 42 Park G, Bartolome L, Lee KG, Lee SJ, Kim DH, Park TJ. *Nanoscale*, 2012, 4: 3879–3885
- 43 Jehanno C, Flores I, Dove AP, Müller AJ, Ruipérez F, Sardon H. *Green Chem*, 2018, 20: 1205–1212

Glycolysis mechanism of efficient catalyzing waste polyethylene terephthalate by zinc acetylacetonate

Jingjing Cao¹, Chumeng Fan¹, Lei Zhang³, Wei Jiang^{1*}, Guixiang Zeng^{2*}, Ping Sun¹, Tianpeng Zhou¹, Yuheng Lin¹, Aimin Li¹, Quanxing Zhang¹

¹ State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, National Engineering Research Center for Organic Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China

² Kuang Yaming College and Institute of Brain Science, Nanjing University, Nanjing 210023, China

³ Institute of Theoretical and Computational Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China

*Corresponding authors (email: jiangwei@nju.edu.cn; gxzeng@nju.edu.cn)

Abstract: Glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) is an important method to depolymerize PET into bis (hydroxyethyl terephthalate) (BHET), which is of great significance to deal with the problem of recycling waste PET. In order to solve the problems of high temperature, long reaction time and low monomer yield in traditional glycolysis of PET, a new method of efficient depolymerization of waste PET to BHET monomer catalyzed by zinc acetylacetonate was developed. Experimentally, the reaction occurs quickly (30 min) under mild conditions (175°C and atmospheric pressure) with excellent performance (degradation rate of 100% and BHET monomer yield of 88.1%) as compared with the metal salts and ionic liquids catalyzed reactions. Kinetic studies showed that the catalytic degradation of PET by Zn(acac)₂ is in accordance with the shrinking-core model. Infrared spectrum and DFT calculations demonstrated that the active species of the catalytic reaction is Zn(acac)(OCH₂CH₂OH), which was produced through the ligand exchange between Zn(acac)₂ and EG. Glycolysis of PET mediated by Zn(acac)(OCH₂CH₂OH) takes place through the cooperative functions of Zn²⁺ and deprotonated ethylene glycol ligand.

Keywords: zinc acetylacetonate, waste PET, synergistic catalysis, BHET

doi: 10.1360/SSC-2021-0100