



离子液体催化聚对苯二甲酸乙二醇酯降解研究进展

郑煦^{1,2}, 张瑞琦¹, 方鹏涛^{1,4}, 周清¹, 辛加余¹, 佟静^{2*}, 吕兴梅^{1,3*}

1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190

2. 辽宁大学化学学院, 沈阳 110036

3. 中国科学院大学, 北京 100049

4. 天津大学化工学院, 天津 300350

*通讯作者, E-mail: tongjinglu@sina.com; xmlu@home.ipe.ac.cn

收稿日期: 2021-06-13; 接受日期: 2021-09-26; 网络版发表日期: 2021-10-09

国家重点研发计划(2019YFC1908204, 2019YFC1908201)、国家自然科学基金面上项目(21878292, 21776289, 22178343, 22178364, 22178358)、王宽诚教育基金(GJTD-2018-04)、创新院部署项目A类(IAGM-2019-A06)和中国科学院国际人才计划(122111WGZJTPY-JY20180050)资助

摘要 离子液体作为绿色介质, 由于具有均相催化的特点, 在催化聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)降解方面表现出优异的性能. 近年来, 本课题组开发了多个系列离子液体催化剂用于PET醇解. 本文总结评述了本课题组及其他团队对于离子液体催化剂的研究进展, 主要介绍了PET醇解催化剂, 兼顾PET水解与胺解离子液体催化剂. 详细阐述了催化剂及反应条件对转化率与收率的影响, 总结了PET醇解动力学, 并比较了不同离子液体催化剂的醇解活化能, 同时归纳了离子液体催化剂的作用机理, 以期开发高效PET降解催化剂提供理论基础.

关键词 离子液体, 催化剂, PET降解

1 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是继聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)之后的第四大聚合物^[1]. PET的优点是无毒、无味、化学性质稳定、成本低廉, 具有良好的机械性能, 适合于纺织品与食品包装^[2~4]. 大多PET食品包装是一次性使用, 很难在空气或自然条件下降解, 采用微生物降解PET通常也需要一周甚至更长时间, 效率较低^[5~7]. 生产PET需要大量的石油资源, 这些石油资源经过炼化转化成生产PET的原料

的过程将排放大量CO₂, 因此, PET的循环回收既可以解决环境污染问题, 还可以节约石化资源, 降低碳排放, 对可持续发展具有重要意义^[8].

常见的PET回收方式有两大类: 物理回收法与化学回收法. 物理回收法是将废旧PET经过分离、破碎、洗涤及干燥处理后进行再造粒或制片的方法. 正常情况下, 物理回收过程中材料的化学组成不发生变化^[9,10], 其优势在于操作简单、设备成本低; 缺点是再生的PET不能用于食品级包装, 再生产品的品质明显下降, 且回收次数有限^[11,12]. 化学回收法与可持续发展理

引用格式: Zheng X, Zhang R, Fang P, Zhou Q, Xin J, Tong J, Lu X. Advances in ionic liquid-catalyzed poly(ethylene terephthalate) degradation. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1330–1342, doi: 10.1360/SSC-2021-0143

念相契合, 将废弃PET降解为单体或低聚物, 经再聚合制备新的聚酯材料, 产品可保级利用, 这在理论上可实现无限循环. 醇解是较为常见的PET化学回收法, 一元醇、二元醇、多元醇均可用于PET降解. 其中, 乙二醇(EG)醇解PET的优势在于操作条件相对温和, 适合连续生产, 其产品对苯二甲酸乙二醇酯(BHET)可用于制备再生PET、聚氨酯和塑料助剂等^[13]. 很多公司将乙二醇醇解技术推向商业化, 但目前还存在催化效率低、分离难度大、经济性差等问题, 目前还没有真正商业化运行装置^[14]. 因此, 开发高效、绿色的催化剂是醇解PET技术的瓶颈问题. 离子液体具有不易挥发、热稳定性好、溶解性强等优点, 且具有可设计性, 已广泛应用于分离与催化领域. 在PET回收过程中, 离子液体也表现出良好的催化性能^[15-17]. 本课题组在离子液体催化PET醇解领域取得了一些进展. 本文以PET醇解为核心, 梳理本课题组及其他课题组所开发的离子液体, 总结归纳离子液体催化PET醇解的动力学与机理, 以期离子液体催化回收PET提供理论基础.

2 离子液体溶解PET

溶解PET是回收过程中的关键步骤, 溶解性越强, 越易于PET的降解再生. 常见的PET溶剂有三氟乙酸(trifluoroethanoic acid)、邻氯苯酚(*O*-chlorophenol)、二氯乙酸(dichloroacetic acid)等, 这些溶剂毒性大、价格昂贵^[18-20]. 2007年, Kamimura等^[21]发现季铵类离子液体能够降解聚酰胺塑料, 这启发我们尝试用离子液体溶解PET. 大部分离子液体很难溶解PET, 即使在180℃下, 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Bmim][BF₄])与1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim][PF₆])都不能溶解PET^[22]. 2009年, 本课题组^[22]发现, 在150℃下1-丁基-3-甲基咪唑氯铝酸盐([Bmim][AlCl₄])对平均相对分子量(M_w)约30000 g mol⁻¹的PET具有7.5 wt%的溶解度. 且将阴离子更换为Cl⁻、Br⁻、CF₃COO⁻和CH₃COO⁻的离子液体, 也能溶解PET. 研究发现, 虽然1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([Bmim]Cl)对PET的溶解度仅为2.7 wt%, 但其热稳定性优于[Bmim][AlCl₄]和1-丁基-3-甲基咪唑三氟乙酸盐([Bmim][CF₃COO]). [Bmim]Cl的溶解机理是阳离子上的H与PET的羰基O形成氢键, 同时Cl⁻进攻PET酯基上的C, 然后形成四面体中间体. 在阴阳离子的共同作用下, C-O键断裂, 最终PET溶解

于[Bmim]Cl中. 溶解过程中, PET的平均分子质量变小, 这说明PET在溶解的同时也被降解. 如果[Bmim]Cl中含水, 则会形成Lewis酸或质子酸, 反应体系的pH随之下降, 当水含量超过15%时, pH不再降低. 这些酸同样能够质子化羰基, 有利于溶解PET. 当[Bmim]Cl中水含量为2 wt%时, PET的溶解度上升至8.3 wt%.

2014年, Chen等于室温下将厚度为58 nm的PET薄膜与1,4-丁二醇二缩水甘油醚(BDDGE)相接触, 一周后发现PET薄膜($M_w \approx 30000$ g mol⁻¹)溶解于BDDGE. BDDGE中没有C-H键, 傅里叶变换衰减全反射红外光谱法(ATR-FTIR)表征显示, 当PET与BDDGE刚刚接触时, C-H键信号增强. 随后来自于PET的C=O键信号强度减弱. PET与BDDGE间不发生化学反应, 而溶解的PET会扩散到IR穿透深度之外, 导致ATR-FTIR无法检测到C=O信号. 因此C=O键信号减弱的原因是PET溶解^[23].

2018年, Sun等^[24]发现, 胆碱磷酸盐([Ch]₃[PO₄])对PET ($M_w \approx 78435$ g mol⁻¹)具有良好的溶解性. 120℃下, [Ch]₃[PO₄]可在3 h内溶解11.1 wt%的PET. [Ch]₃[PO₄]的水溶液也具有良好PET溶解性. 相同条件下(120℃、3 h), 在40 wt%的[Ch]₃[PO₄]水溶液中, PET的溶解度为8 wt%, 在20 wt%的[Ch]₃[PO₄]水溶液中, PET的溶解度为5.6 wt%, 即使在10 wt%的[Ch]₃[PO₄]水溶液中, PET的溶解度仍可达3.5 wt%. 离子液体内部的氢键作用使其对有机物具有良好的溶解性, 如果开发出在温和条件下能高效溶解PET的离子液体, 对PET循环利用将具有重要的意义.

3 离子液体催化PET水解

PET可在中性、酸性或碱性条件下水解为对苯二甲酸(TPA)与EG. 中性水解是以水或水蒸气断裂PET, 200~300℃, 1.4~2 MPa下以碱金属醋酸盐为催化剂获得高纯度的TPA^[25]. 酸性水解一般在硫酸水溶液中进行, 也可以使用硝酸或磷酸水溶液^[26]. 硫酸水溶液浓度最低为7 mol L⁻¹, 最高可超过14.5 mol L⁻¹^[27,28]. 酸性水解无需很高的温度, 在90~150℃下即可获得高纯度的TPA^[26,29,30]. 碱性水解是在浓度为4~20 wt%的NaOH水溶液中进行, 150~200℃下反应数小时, 制备出对苯二甲酸盐, 然后酸化沉淀出TPA^[31-33]. 因此水解的缺点是需要较高的温度和压力, 能耗较大, 强酸强碱易造成设备腐蚀, 纯化产物TPA需要较高的成本^[25].

2009年, Liu等^[34]以[Bmim]Cl为溶剂, 1-(3-磺炳基)-3-甲基-咪唑硫酸氢盐([HSO₃-Pmim][HSO₄])为催化剂完成了PET的水解. 优化操作条件是PET:H₂O:[Bmim]Cl:[HSO₃-Pmim][HSO₄]=3:4:6:0.6 (质量比)、170℃、4.5 h, PET转化率为100%, TPA收率在88%以上. 他们认为, [Bmim]Cl对PET的溶解性能够促进水解. [HSO₃-Pmim][HSO₄]发挥催化剂与溶剂的作用. [Bmim]Cl与[HSO₃-Pmim][HSO₄]能循环使用8次.

2014年, Liu等^[35]探究了微波加热条件下Brønsted酸性离子液体催化PET水解. 从1-乙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([Emim][HSO₄])、1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([Bmim][HSO₄])、1-己基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([Hmim][HSO₄])中筛选出[Hmim][HSO₄]为最优催化剂, 其优化催化条件为2 g PET、195℃、210 min、>0.01 mol [Hmim][HSO₄], 水与离子液体的总体积是20 mL, PET转化率为62.7%^[35]. 催化剂用量增多, PET的转化率并不明显增加. 他们认为, 催化剂用量增多导致非极性烷基浓度随之增大, 他们更易与PET相接触, 而阻碍了水与PET的作用. 关于Brønsted酸催化PET水解的机理, Cha等^[36]与Patel等^[25]提出了相似的看法, 即H⁺与PET的酯基作用, 形成碳正离子, 进而使水更容易亲核进攻PET.

4 离子液体催化PET胺解

目前离子液体催化胺解PET的研究较少. 胺解PET是在胺化剂作用下通过胺解反应生成相应的酰胺^[9]. 该反应通常在20~100℃的伯胺水溶液中进行^[14].

2012年, Palekar等^[37]从[Bmim]Cl、[Bmim]-[BF₄]、[Bmim][PF₆]、[Bmim][HSO₄]、1-己基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐([Hmim][TfO])中筛选出[Hmim]-[TfO]为最优胺解催化剂, 将其分别应用于乙醇胺(EA)与水合联氨(hydrazine hydrate)降解PET. 当PET:EA为1:6 (质量比)、196℃、10 wt% [Hmim][TfO]、反应15 min, 双(2-羟基乙基)对苯二胺(BHETA)收率为84%. 当PET:水合联氨为1:6 (质量比)、110℃、10 wt% [Hmim][TfO]、反应60 min, 对苯二甲酸二酰肼(terephthalic dihydrazide)收率为84%. 根据Shukla等^[38]提出的碳酸钠催化PET胺解的机理, 即碳酸钠与PET的羰基形成络合物, 提高了羰基的极性, 使PET更易被乙醇胺进攻, Palekar等^[37]认为, 离子液体催化剂的作用

是与PET的羰基形成络合物, 使乙醇胺的N原子更易进攻PET.

2016年, Musale等^[39]探究了低共熔溶剂(DES)催化PET胺解, 从ZnCl₂、尿素(Urea)、氯化胆碱(ChCl)/xZnCl₂(x=1, 2, 3)和ChCl/2Urea中筛选出ChCl/2ZnCl₂具有最高的催化活性. 将其应用于催化EA胺解PET, 当PET:EA (摩尔比)为1:6、ChCl/2ZnCl₂用量为5 wt%, 回流30 min, BHETA的收率为95%. 乙二醇胺(DEA)降解PET的操作条件与EA相同, 产物N1,N1,N4,N4-四(2-羟乙基)-对苯二胺(THETA)与TPA的收率分别为82%与83%. 离子液体催化剂的效果略高于传统催化剂.

5 离子液体催化PET醇解

在PET的化学回收方式中, 水解PET一般需要强酸、强碱参与反应, 且TPA的提纯成本较高. 胺解PET的经济性较差, 相应的研究较少, 也没有工业化应用的报道. 醇解PET最为常见的方式是甲醇醇解与乙二醇醇解. 甲醇醇解的优势在于醇解产物对苯二甲酸二甲酯(DMT)的纯度较高^[25]. 乙二醇醇解的优势在于反应条件相对温和, 适合连续生产, 产物BHET可用于生产再生PET、聚氨酯和塑料助剂等^[13].

5.1 乙二醇醇解

研究人员发现, 带有羰基、氨基、氯离子或溴离子的催化剂具有更高的活性, 这些官能团或离子更易与EG形成氢键^[22,34,40-42], 由此推测, 在降解过程中催化剂与EG形成了氢键, 活化了EG的羟基氧. 2009年本课题组^[13,22]提出离子液体催化PET降解. 2010年, 合成了含铁离子液体1-丁基-3-甲基咪唑四氯高铁酸盐([Bmim][FeCl₄]), 常压、170℃、1.0 g [Bmim][FeCl₄]、5 g PET、20 g EG、反应4 h, PET转化率与BHET收率分别为100%与59.2%^[40]. 2013年, 我们制备了1-烯丙基-3-甲基咪唑三氯锌酸盐([Amim][ZnCl₃]), 175℃、0.5 g [Amim][ZnCl₃]、5 g PET、反应1.25 h, PET转化率和BHET液相收率分别为100%和80.1%^[43]. 2015年, 本课题组^[44]将MnCl₂、CoCl₂、NiCl₂、CuCl₂、ZnCl₂、FeCl₃、CrCl₃分别与[Bmim]Cl混合, 制备了一系列过渡金属离子液体. 其中1-丁基-3-甲基咪唑四氯钴酸盐([Bmim]₂[CoCl₄])表现出最佳的催化性能, 175℃、3 g PET、0.5 g [Bmim]₂[CoCl₄]、35 g

EG、1.5 h, PET的转化率与BHET液相收率分别为100%和81.1%, 且循环六次后催化效果无明显下降. 鉴于氯离子与溴离子会污染环境, 影响产品质量, 而且对设备的腐蚀非常严重. 我们合成了一系列无氯金属醋酸离子液体, 分别是1,3-二甲基咪唑三醋酸锌盐([Deim][Zn(OAc)₃])、1,3-二甲基咪唑三醋酸铜盐([Deim][Cu(OAc)₃])、1,3-二甲基咪唑三醋酸锰盐([Deim][Mn(OAc)₃])、1,3-二甲基咪唑三醋酸钴盐([Deim][Co(OAc)₃])和1,3-二甲基咪唑三醋酸镍盐([Deim][Ni(OAc)₃]). 其中[Deim][Zn(OAc)₃]催化性能最优, 180℃、3 g PET、0.5 g 催化剂、20 g EG、反应2.5 h, PET转化率与BHET收率分别为98.05%与69.56%^[45].

Yue等^[46]分别将等摩尔的ZnCl₂、MnCl₂、PbCl₂、FeCl₃、NiCl₂、AlCl₃、CuCl₂与[Bmim]Cl混合获得一系列含金属离子液体, 其中1-丁基-3-甲基咪唑三氯化锌酸盐([Bmim][ZnCl₃])催化活性最好. 在180℃下, 1 wt%的[Bmim][ZnCl₃], 反应5 h后PET转化率与BHET收率分别为97.9%与83.3%^[46]. 含金属离子液体的催化效率引起了研究人员的重视. Al-Sabagh等^[47]将等摩尔的Cu(OAc)₂和Zn(OAc)₂分别与1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐([Bmim][OAc])混合, 制备了Cu(OAc)₂-[Bmim][OAc]和Zn(OAc)₂-[Bmim][OAc]. 在190℃、1 g 催化剂、3 g PET、20 g EG、反应3 h两种催化剂的PET转化率均为100%, BHET收率分别为53.95%与45.6%. Zn(OAc)₂与[Bmim][OAc]混合后, 催化效果下降, 可能是因为Zn²⁺与[Bmim]OAc形成较强的配位作用, 降低了其催化性能^[47].

Alnaqbi等^[48]探究了微波辅助1-丁基-3-甲基咪唑溴盐([Bmim]Br)催化PET降解. 在微波辐射下, 5 g PET、20 mL EG、2.5 g [Bmim]Br, 175℃, 反应2 h, PET转化率与BHET收率分别为100%与64%. 相同操作条件下, 传统加热, 获得同样的转化率与收率需要8~10 h^[48]. 因此微波辅助PET降解是一种较为节能的操作方式. Cano等^[2]合成了一种草酸桥联双核三价铁离子液体, 1,3-二甲基咪唑草酸根桥联铁盐([Deim]₂-[Fe₂Cl₄(μ-ox)]), 探究了在传统加热与微波加热条件下的催化性能. 传统加热条件下, 50 mg 催化剂、250 mg PET、1.5 mL EG、170℃下反应24 h, PET转化率与BHET收率分别为96%与60%. 其他条件相同, 用功率为100 W的微波加热, 温度恒定为170℃, 2 h内BHET收

率可达56%, 反应时间大幅缩短, 这说明微波加热的效率更高. 他们用介电谱表征了[Deim]₂[Fe₂Cl₄(μ-ox)]的介电性质, 证明[Deim]₂[Fe₂Cl₄(μ-ox)]在电磁场作用下具有更高的升温速率, 因此使用微波加热能够缩短反应时间.

离子液体的酸碱性能明显影响催化效果. Wang等^[13]研究了酸性、碱性及中性离子液体催化PET醇解. 他们发现大多数酸性离子液体在180℃以上不能稳定存在. 碱性离子液体制备复杂且价格昂贵, 因此中性离子液体是最佳选择. 相同条件下, [Bmim]Br催化PET转化率为98.7%, [Bmim]Cl的催化PET转化率为44.7%, 且[Bmim]Cl要加入20 wt%才能发挥明显的催化效果^[13]. Yue等^[41]对比了碱性离子液体氢氧化1-丁基-3-甲基咪唑([Bmim][OH])和1-丁基-3-甲基咪唑碳酸氢盐([Bmim][HCO₃])的催化活性. 在190℃下, EG与PET质量比为10:1, 5 wt%催化剂, 反应2 h, [Bmim][OH]催化效果最优, PET的转化率与BHET收率分别为100%和71.2%. Al-Sabagh等^[49]研究了Lewis碱性离子液体[Bmim][OAc]的催化性能. 190℃、3 g PET、20 g EG、1 g [Bmim][OAc]反应3 h, PET转化率与BHET收率分别为100%与58.2%.

DES由氢键供体和氢键受体组合而成^[50], 氢键供受体决定了DES的电导率、黏度、密度等性质^[50]. DES与离子液体十分相似, 被称为类离子液体, 而且DES更易于制备. 2015年本课题组^[51]设计的DES为urea/ZnCl₂ (*n*(urea)/*n*(ZnCl₂)=4), 170℃、5 g PET、20 g EG、0.25 g 催化剂、30 min, PET转化率与BHET收率分别为100%与83%, 相当于超临界EG (15.3 MPa、450℃)的PET降解效果. 随后, 开发了结构为1,3-二甲基脲(1,3-DMU)/Zn(OAc)₂的DES. 5 g PET、20 g EG、0.25 g 催化剂、190℃下, 反应20 min, PET转化率与BHET收率分别为100%和82%, 其催化效果与urea/ZnCl₂ (*n*(urea)/*n*(ZnCl₂)=4)相当. 由于Zn(OAc)₂具有Lewis酸性, 1,3-DMU具有碱性, 1,3-DMU/Zn(OAc)₂具有酸碱协同催化作用, 因此表现出良好的催化性能^[52]. 此外, Sert等用不同的氢键供体和受体合成了五种DES, 分别为K₂CO₃/EG、ChCl/Urea、ChCl/DMU、ChCl/EG和ChCl/glycreol (丙三醇), 其中K₂CO₃/EG的催化效果最优^[53]. 在180℃、4.22 wt% K₂CO₃/EG、2 h, PET转化率与BHET液相收率分别为100%与88%.

遵循绿色理念, 催化剂不仅要具有高活性, 还应满足环保低毒的要求. 传统金属催化剂具有毒性, 制备复杂, 价格昂贵, 而且金属容易残留于降解产品; 而常用的咪唑类离子液体对微生物也具有一定的毒性^[54]. 因此, 2020年本课题组^[55]开发了非金属催化剂, 由氢氧化胆碱与乙酸合成了胆碱醋酸盐([Ch][OAc]), 具有良好的生物相容性. 180℃、5 g PET、20 g EG、5 wt% 催化剂、4 h, PET转化率与BHET收率分别为94.3%与85.2%^[55]. Sun等^[24]开发了[Ch]₃[PO₄], 180℃下, 0.5 g PET、2 g EG与0.1 g [Ch]₃[PO₄], 4 h, PET转化率与BHET收率分别为100%与60.6%.

由以上论述可以看出, PET醇解反应耗时较长. 本课题组^[56]提出了均相醇解, 将能溶解PET的有机溶剂加入到PET醇解体系中, 溶解与降解同时进行, 可以大大加快PET的降解速度, 在几分钟内就可以实现完全降解. 苯胺(aniline)、硝基苯(nitrobenzene)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)与二甲基亚砷(DMSO)四种有机溶剂中DMSO效果最佳. 190℃、5 g PET、0.25 g Zn(OAc)₂·2 H₂O、10 g EG、20 g DMSO, 反应5 min, PET完全降解, BHET收率为83.88%.

本文将乙二醇醇解离子液体催化剂及其催化条

件、性能等列于表1, 并结合文献数据, 总结了离子液体催化剂的规律. 对于金属醋酸型离子液体, 在[Deim]-[Zn(OAc)₃]、1,3-二甲基咪唑三醋酸铜盐([Deim]-[Cu(OAc)₃])、1,3-二甲基咪唑三醋酸锰盐([Deim]-[Mn(OAc)₃])、1,3-二甲基咪唑三醋酸钴盐([Deim]-[Co(OAc)₃])和1,3-二甲基咪唑三醋酸镍盐([Deim]-[Ni(OAc)₃])中, [Deim][Zn(OAc)₃]表现出最优催化性能, Zhou等^[45]和Yue等^[46]的实验结果也验证了Zn²⁺的高效催化性能. 但如前所述, 金属Zn²⁺会污染产物, 且产品提纯过程中会形成危废, 增加三废处理费用. 如改为非金属催化剂, 研究发现, 在相同条件下, 阳离子为[Bmim]⁺, 阴离子为Cl⁻、Br⁻、[BF₄]⁻、[PF₆]⁻, Cl⁻表现出最佳的PET降解性能, 这是由于Cl⁻的体积较小而且具有较强的电负性, 使得Cl⁻与PET的作用力较强^[41]. 但是Cl⁻等卤素离子容易对设备造成腐蚀, 且咪唑对微生物也具有一定毒性. 因此, 本课题组^[55]开发了系列阳离子为[Ch]⁺, 阴离子为[OAc]⁻、[Pro]⁻、[For]⁻、[But]⁻、[Mesy]⁻和[HSO₄]⁻的胆碱型催化剂. 实验与模拟结果显示, [Ch]⁺的羟基氢能质子化PET的羧基碳, 使PET更易被EG亲核进攻. [OAc]⁻能够与EG形成氢键, 增加了EG羟基氧的电负性. 这说明[OAc]⁻有望替代

表 1 离子液体乙二醇催化性能对比

Table 1 Comparison of ionic liquid catalyst performance for PET glycolysis

EG/PET (w/w)	Cat.	Cat./PET (w/w)	温度(℃)	压力(atm)	时间(min)	PET转化率 (%)	BHET收率 (%)	文献
5.0	K ₂ CO ₃ /EG	4.2	180	NA	120	100	88.0	[53]
4.0	Na ₁₂ [WZn ₃ (H ₂ O)(ZnW ₉ O ₃₄) ₂]	0.5	190	1	40	100	84.5	[57]
4.0	K ₆ SiW ₁₁ ZnO ₃₉ (H ₂ O)	2.0	185	1	30	100	84.0	[58]
NA	[Bmim][ZnCl ₃]	1.0	180	NA	300	97.9	83.3	[46]
4.0	Urea/ZnCl ₂ (<i>n</i> (urea)/ <i>n</i> (ZnCl ₂)=4)	5.0	170	1	30	100	83.0	[51]
4.0	1,3-DMU/Zn(OAc) ₂	5.0	190	1	20	100	82.0	[52]
11.7	[Bmim] ₂ [CoCl ₄]	16.7	175	1	90	100	81.1	[44]
4.0	[Amim][ZnCl ₃]	10.0	175	1	75	100	80.1	[43]
4.0	Urea	10.0	180	1	180	100	77.7	[59]
10.0	[Bmim]OH	5.0	190	1	120	100	71.2	[41]
6.7	[Deim][Zn(OAc) ₃]	16.7	180	1	150	98.1	70.9	[45]
4.0	[Ch] ₃ [PO ₄]	20.0	180	1	240	100	60.6	[24]
6.7	(Deim) ₂ [Fe ₂ Cl ₄ (μ-ox)]	20.0	170	1	1440	96.0	60.0	[2]
6.7	[Bmim][OAc]	33.3	190	1	180	100	58.2	[49]
6.7	Cu(OAc) ₂ -[Bmim][OAc]	33.3	190	1	180	100	53.95	[47]
6.7	Zn(OAc) ₂ -[Bmim][OAc]	33.3	190	1	180	100	45.6	[47]

Cl⁻. 离子液体的酸碱性能明显影响催化效果. 综合考虑离子液体催化剂的稳定性与制备成本, Wang等^[13]认为中性离子液体更适合作为醇解催化剂. 离子液体的黏度也影响催化效果, Sert等^[53]发现黏度较低的DES催化效果更好. 因此未来PET醇解催化剂的开发重点将集中于无金属、无卤素、低黏度、低成本、易制备的高效绿色催化剂.

由PET醇解获得的BHET需经过脱色与脱金属处理才可用于制造新的产品. 为此, 在开发高效醇解催化剂的同时, 还应合理设计分离提纯工艺. Lu等^[60]提出以活性炭(AC)为脱色剂, 分别用HNO₃和FeSO₄·7H₂O改性AC以提高脱色效果. 10 g AC加入到浓度为10 mol L⁻¹的HNO₃溶液中, 30℃、3 h, 过滤将HNO₃溶液与AC分离, 烘干得到改性AC. 相比于未改性AC, 改性AC对分散红60 (DR60)的平均脱色率高出13.01%. AC在浓度为1.224 mol L⁻¹的FeSO₄溶液中超声4.93 h, 不煅烧, 改性后的AC脱色效果最佳, 120 min对DR60的脱色率高达93.48%. 本课题组^[61]研究了离子交换树脂脱Zn²⁺的方法. 对比活性炭、强碱性离子交换树脂、弱碱性离子交换树脂、酸性阳离子交换树脂, 筛选出001*7磺酸阳离子交换树脂具有最优的脱Zn²⁺效果, 而且相同条件下001*7树脂对BHET的吸附能力最弱. 298.15 K下、树脂用量1.6 g L⁻¹、搅拌速度160 r min⁻¹、120 min后, Zn²⁺的脱去率高达99%.

5.2 一元醇醇解PET

除乙二醇外, 一元醇也可以醇解PET. 甲醇是最常用的一元醇, PET的甲醇醇解通常在高温高压下进行. 为改善工艺条件, Cui等^[62]以Zn(OAc)₂为催化剂, [Bmim]Cl为溶剂, 160℃反应3 h, PET即可完全降解, 对苯二甲酸二甲酯(DMT)收率为88%; 相同条件下, [HSO₃-pmim][HSO₄]为催化剂, PET转化率为66.2%, 催化效果不理想. 因此开发耐高温高压, 并具有高催化活性的甲醇醇解离子液体催化剂具有重要的应用价值.

超临界条件是流体在高于其临界温度和临界压力时的状态, 此时流体气液两相的界面消失, 通常超临界流体具有较好的溶解性和反应性^[63]. 超临界条件水解PET需在400℃, 22 MPa下进行^[64,65]. Nunes等^[64]研究了超临界条件下乙醇降解PET. 以[Bmim][BF₄]为催化剂, 255℃、11.5 MPa、1.5 g PET、0.35 ml离子液

体、反应45 min后对苯二甲酸二乙酯(DET)收率为98%^[64]. 因此相比于超临界水解, 超临界乙醇降解PET的操作条件较为温和. 反应时间对DET收率影响最为明显, PET用量次之, 催化剂用量是影响最小的因素. 在高温高压的超临界条件下, PET酯基链更易活化, 键长变长, 导致酯基链更易断裂, 因此催化剂的作用被弱化. 而在非超临界条件下, 催化剂用量是较为重要的影响因素.

Liu等^[66]开发了(3-磺酸)丙基三乙基胺氯锌酸盐([HO₃S-(CH₂)₃-NEt₃]Cl[ZnCl₂]), 其中ZnCl₂的摩尔分数为0.67. 该催化剂兼具Lewis酸性与Brønsted酸性, 用于催化正丁醇降解PET, 产物是对苯二甲酸二丁酯(DBTP). 10 g PET、2 g [HO₃S-(CH₂)₃-NEt₃]Cl-[ZnCl₂]、11.6 g正丁醇、205℃、8 h, PET转化率与对苯二甲酸二丁酯(DBTP)收率分别为100%与95.3%.

本课题组^[67]也研究了一元醇醇解, 即异辛醇降解PET制备对苯二甲酸二辛酯(DOTP). 采用ChCl与Zn(OAc)₂制备DES催化剂, 当ChCl:Zn(OAc)₂为1:1 (摩尔比)时催化活性最佳. 5 wt%催化剂, PET:异辛醇(摩尔比)为1:5、180℃、60 min, PET转化率与DOTP收率分别为100%与84.7%. 离子液体不仅可以用作PET降解催化剂, 还可作为助溶剂. 2014年Chen等^[68]以[Bmim]Cl为助溶剂完成了异辛醇降解PET. 他们提出, 由于卤素分子尺寸小且具有较强的电负性, 容易渗入PET. Cl⁻比Br⁻的电负性强, 因此选用[Bmim]Cl为助溶剂^[68]. 钛酸丁酯(Ti(OC₄H₉)₄)与Zn(OAc)₂都具有良好的醇解催化活性, 但是Ti(OC₄H₉)₄不易回收, 因此选择Zn(OAc)₂为催化剂. [Bmim]Cl:异辛醇:PET为2:2:1(质量比)、1.2 wt%催化剂、190~200℃、回流冷凝5 h, PET转化率与DOTP收率分别为100%与93.1%. [Bmim]Cl可使用四次, 降解效果无明显变化^[68]. 该方法的缺点是DOTP与[Bmim]Cl需要通过反复蒸馏才能分离, 纯化过程能耗较高. Liu等^[69]设计了Lewis-Brønsted酸性离子液体, (3-磺酸)丙基三乙基胺氯亚铁酸盐([HO₃S-(CH₂)₃-NEt₃]Cl[FeCl₃])用于催化异辛醇降解PET. 首先调节FeCl₃在[HO₃S-(CH₂)₃-NEt₃]Cl[FeCl₃]中的摩尔比, 当FeCl₃的摩尔分数(*x*)大于0.5时, *x*增加则催化活性增强, *x*=0.67时催化性能最佳, 当到达0.75后PET转化率与DOTP收率都不再明显增长. 10 g PET、33.9 g异辛醇、4 g [HO₃S-(CH₂)₃-NEt₃]Cl[FeCl₃] (*x*=0.67)、210℃、8 h, PET转化率与DOTP的收率分

别为100%与97.6%.

6 PET乙二醇醇解动力学

动力学研究有助于揭示反应进程. 反应温度、时间、压力、EG用量、催化剂用量都会对PET醇解反应的动力学产生影响, 在150~200 °C影响强度符合如下顺序: 催化剂用量>温度>时间^[29]. PET的表面积也会明显影响醇解速率, 表面积越大, 反应速率越快, 因此将PET变为小颗粒是提升反应速率的有效方法^[70].

本课题组^[56]探究了溶解-降解PET过程的动力学, 以 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 为催化剂, 在不加入有机溶剂时, 催化过程发生在PET颗粒表面, 符合Shrinking-Core模型, 得出活化能为 $124.6 \text{ kJ mol}^{-1}$. 当苯胺(aniline)溶解PET时, 按照一级动力学求得活化能为 75.2 kJ mol^{-1} . 如果PET没有被溶解, 其传质过程只能发生在PET表面, 需要较高的活化能, 因此溶解PET可以显著提升降解速率. 以1,3-DMU/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 为催化剂, PET粒度为40~60目, 可以视为球状颗粒, 因此我们采用Shrink-Core动力学模型进行研究, 其表观活化能为 $148.89 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[52]. 根据Shrink-Core动力学模型研究 $[\text{Ch}][\text{OAc}]$, 活化能为 $131.31 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[55]. 本课题组^[67]也探究了异辛醇醇解PET动力学, 按照一级动力学处理, 活化能为 $95.05 \text{ kJ mol}^{-1}$. 随着温度升高, 反应速率系数明显增大, EG降解PET过程中速率系数表现出同样的趋势, 说明温度能够明显影响PET降解速率.

Al-Sabagh等^[49]提出 $[\text{Bmim}][\text{OAc}]$ 的催化过程为一级动力学, 活化能是 $58.53 \text{ kJ mol}^{-1}$. Al-Sabagh等测出 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ - $[\text{Bmim}][\text{OAc}]$ 和 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ - $[\text{Bmim}][\text{OAc}]$ 的活化能分别为 56.4 kJ mol^{-1} 与 53.8 kJ mol^{-1} ^[47]. 在相同温度范围, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ - $[\text{Bmim}][\text{OAc}]$ 的反应速率常数大于 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ - $[\text{Bmim}][\text{OAc}]$, 这说明 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ - $[\text{Bmim}][\text{OAc}]$ 能够更快地进攻酯基上的羰基氧, 具有更高的反应活性.

上述动力学研究均是从PET转化率随时间的变化来考察. Chen等^[71]根据EG浓度随时间变化分析, 发现PET降解过程属于二级反应. EG/PET越高, BHET与低聚物之间能更快地达到平衡. 如果EG/PET较低, 高分子量低聚物则增多.

Viana等^[72]认为, 醇解反应发生于PET与EG接触的表界面, EG与处于表面的PET的酯基相作用而断开

PET链. 反应可以发生在PET链的任何位置, 如果反应发生于PET链末端, 则生成BHET与质量较低的低聚物. 如果反应位置离PET末端较远, PET则被断裂为分子量较大的低聚物. 根据这一反应机理, 他们提出了新的动力学模型, 分别探究了170~180与180~190 °C下的PET醇解动力学. 在170~180 °C, PET醇解的活化能为 99.6 kJ mol^{-1} , 与其他文献报道的 $85\sim 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ 相符合. 在180~190 °C, 活化能为 41.7 kJ mol^{-1} , 活化能的差异说明在不同的温度范围内, PET醇解的机理可能发生了变化. 在170~180 °C, 由于温度相对较低, 分子的动能较低, EG渗入PET与EG断裂PET的过程共同影响反应, 因此低温范围的活化能较高. 在180~190 °C, 分子具有较高的动能, 仅由EG断裂PET的过程影响反应. Viana等认为这个新模型能应用于选择合适的操作条件, 根据BHET的产量估算所需PET用量.

Sangalang等^[73]将热分析概念应用于固态动力学研究, 根据PET多相醇解过程中的成核现象研究动力学. 实验结果符合Avrami动力学模型, 在110~225 °C, Avrami模型指数为3, 在接近PET熔点时, Avrami模型指数为4, 这说明在PET醇解时发生了非均相成核现象. 传统的动力学分析计算的是整个过程的表观活化能, 而Sangalang等则提出了一种计算独立过程活化能的方法, 得出PET酯基断裂的活化能为 29 kJ mol^{-1} , 此数值接近于其他文献报道的实验值与计算值.

综上所述, 从PET转化率随时间的变化分析, PET降解过程符合一级动力模型与缩核模型. 这两个模型显示, PET醇解需要较高的活化能. 随着反应温度升高, 反应速率系数明显增大. 这说明高温促进PET降解. 在均相醇解过程中, PET溶解于有机溶剂(如苯胺), 活化能大幅降低. 从EG浓度随时间变化分析, PET降解符合二级动力学模型. 当EG/PET较低时, 产物中高分子量的低聚物较多. 当EG用量增多时, PET链更易断裂, 能够获得较多的BHET. 除一级动力学模型、缩核模型、二级动力学模型, 研究者也提出了新的模型. Viana等认为, EG能在PET链的任何位置发生断链反应. 根据这一机理提出新的动力学模型, 并研究了170~180与180~190 °C的动力学数据, 该模型显示: (1) 在温度较低时(180 °C以下), 分子动能较低, EG渗入PET的过程能明显影响反应速率; (2) 这一模型可用于估算生产BHET所需的PET原料量. Sangalang等根据PET多相醇解过程中的成核现象研究动力学, 发现降

解过程符合Avrami模型. 传统动力学研究计算的是整个降解过程的活化能, 他们计算了PET酯基断裂这一独立过程的活化能.

离子液体催化剂与传统催化剂的区别在于离子液体能够溶解于EG, 催化过程中更易与PET接触, 催化效率更高. 一些传统金属氧化物催化剂、或者新型的固体酸和纳米材料等, 不溶于EG, 因此不易与PET接触. 从PET转化率与产物收率分析, 一些离子液体的催化效果能够超过传统催化剂. 离子液体具有可设计性, 阴阳离子能够发挥协同作用, 合成相对简单. 通过调节阴阳离子结构, 可进一步降低活化能, 提高催化效率, 有望发展成为工业化催化剂. 本文将各醇解催化剂的动力学模型与活化能列于表2, 以便对比研究.

7 离子液体醇解机理

探究离子液体醇解PET的机理, 分析催化剂与PET和EG的相互作用, 有助于开发高效催化剂. Raheem等^[74]对不同溶剂、不同催化剂及不同操作条件下的PET降解过程做了理论与模拟分析. Asakuma等^[75]利用实验结果与量子化学计算探究PET降解机理, 本课题组的机理研究思路与之相似. 利用核磁、红外、原位表征、扫描电子显微镜(SEM)表征等实验数据, 结合量子化学与分子动力学模拟, 分析催化剂、溶剂与PET之间的相互作用, 进而解释催化剂的作用机理.

2012年, 本课题组^[45]提出了[Deim][Zn(OAc)₃]的

催化机理. 实验进行2.5 h后, 反应速率明显加快, 反应残余PET表面有裂痕, 这说明醇解反应从PET表面开始. [Bmim]⁺进攻PET上的C=O, 同时阴离子上的羧基与EG的羟基氢作用, 增加了EG上羟基氧的电负性. 因此EG上的羟基氧更易进攻PET的羰基碳正离子, 使PET链断裂形成新的酯基. 低聚物、二聚物及BHET单体逐步形成, 他们之间存在着化学平衡, BHET逐渐增多之后会再次聚合成低聚物与二聚物, 其过程如图1所示. [Amim][ZnCl₃]的催化机理与[Deim][Zn(OAc)₃]相似, [Amim]⁺进攻PET酯基上的羰基, [ZnCl₃]⁻与EG的羟基H作用^[43].

Wang等^[40]发现, [Bmim][FeCl₄]具有良好的低温催化活性, 能在140℃催化PET醇解, 提出了[Bmim]-[FeCl₄]的催化机理. [Bmim]⁺与PET酯基上的羰基作用, 然后EG的羟基氧进攻酯基上的碳正离子, 形成四面体中间产物. 随后EG中的羟基H在[FeCl₄]⁻的作用下与EG分离, 酰氧从PET断裂, -OCH₂CH₂-与H⁺结合形成HOCH₂CH₂-, 上述过程反复进行生成BHET. 本课题组^[44]提出了[Bmim]₂[CoCl₄]的催化机理. 原位IR表征显示[Bmim]₂[CoCl₄]能够活化EG上的羟基. [CoCl₄]²⁻与EG上的羟基H作用, [Bmim]⁺与PET酯基上的羰基作用, 之后的催化过程与[Bmim][FeCl₄]相似.

Al-Sabagh等^[47]也提出了Zn(OAc)₂-[Bmim][OAc]的催化机理. 首先通过SEM表征了原料PET与反应残余PET的形貌(图2), 发现原料PET表面十分光滑, 而残余PET表面呈多孔结构. 因此, 他们推测EG能够渗透

表2 醇解动力学参数比较

Table 2 Comparison of kinetic parameters for glycolysis

反应物	催化剂	动力学模型	活化能(kJ mol ⁻¹)	文献
EG/PET	Zn(OAc) ₂	Shrinking-core model	124.6	[56]
EG/PET	Zn(OAc) ₂ +aniline(solvent)	First order	75.2	[56]
EG/PET	1,3-DMU/Zn(OAc) ₂	Shrinking-core model	148.9	[52]
EG/PET	[Ch][OAc]	Shrinking-core model	131.3	[55]
EG/PET	[Bmim][OAc]	First order	58.5	[49]
EG/PET	Cu(OAc) ₂ -[Bmim][OAc]	First order	56.4	[47]
EG/PET	Zn(OAc) ₂ -[Bmim][OAc]	First order	53.8	[47]
EG/PET	Zn(OAc) ₂ (170~180℃)	Polymer chain cleavage	99.6	[72]
EG/PET	Zn(OAc) ₂ (180~190℃)	Polymer chain cleavage	41.7	[72]
EG/PET	Zn(OAc) ₂	Nucleation-based model	29.0	[73]
2-EH/PET	ChCl/Zn(OAc) ₂	First order	95.1	[67]

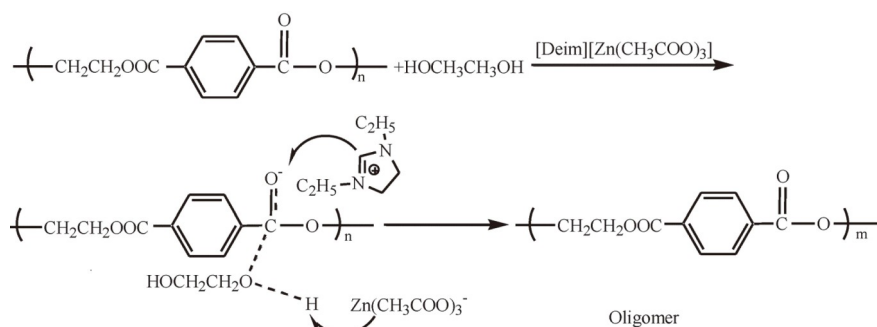


图1 [Deim][Zn(OAc)₃]催化PET醇解机理^[45]

Figure 1 The mechanism of [Deim][Zn(OAc)₃] catalyzed PET glycolysis [45].

到PET颗粒中,使PET发生溶胀.本课题组^[67]测定了原料PET、反应20、40及60 min后残余PET的形貌,随着反应时间延长,残余PET表面的裂痕逐渐增多.综上所述,本课题组推测醇解过程是从PET表面开始,首先表面出现裂痕,然后EG渗透到PET内部发生溶胀,最后在催化剂与EG的共同作用下PET链断裂.

Al-Sabagh等^[47]认为, $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与[Bmim][OAc]间能形成强氢键,强氢键作用使 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 的双配位结构变为单配位结构.单配位 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 中的 Zn^{2+} 与PET上的羰基氧发生配位作用,使PET的羰基碳正离子更易受到EG羟基氧的进攻而形成四面体中间产物.然后一个H离开EG,酰氧与PET断裂, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 离开PET后与 H^+ 结合形成 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2-$.随着此过程反复进行,PET链被缩短,变成低聚物、二聚物直至最后生成BHET单体.Yue等^[46]研究了[Bmim][ZnCl₃]的催化机理,[Bmim]⁺与 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ -[Bmim][OAc]中的 Zn^{2+} 发挥相似的催化作用.

Sc  等^[76]提出了1,3-二甲基咪唑四氯高铁酸盐([Deim][FeCl₄])与[Deim]₂[Fe₂Cl₆(μ-O)]的催化机理.咪唑阳离子上的H与PET酯基上的C相互作用.同时阴离子[FeCl₄]⁻、[Fe₂Cl₆(μ-O)]²⁻与EG羟基上的H原子形成氢键,增强EG羟基O的电负性. EG的羟基O则更易与PET的酯基发生反应,形成四面体碳正离子中间体.最后C-O键断裂,逐步生成低聚物、二聚物与BHET单体.[FeCl₄]⁻的催化效果略好于[Fe₂Cl₆(μ-O)]²⁻,可能是因为[Fe₂Cl₆(μ-O)]²⁻有较大的空间位阻.

2015年,本课题组^[51]提出了urea/ZnCl₂的催化机理. EG的羟基H与urea上的羰基O形成氢键,增加了EG中羟基O-H的键长,使EG中的羟基O具有更强的电负

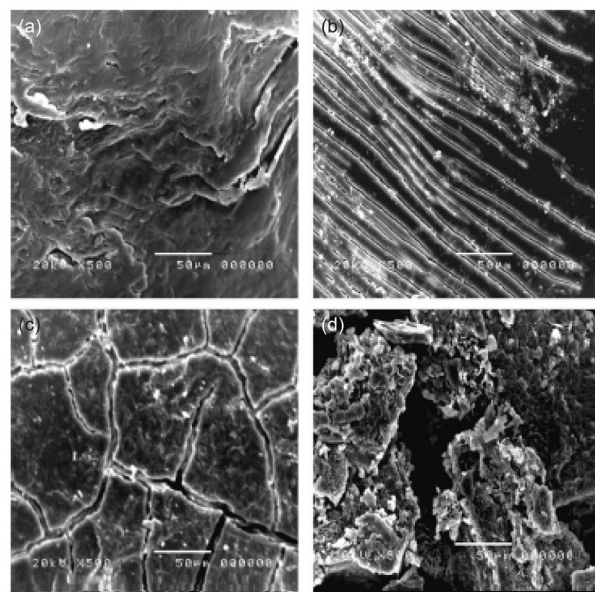


图2 原料PET (a)与反应残余PET (15 min (b), 30 min (c), 60 min (d))的SEM谱图^[47]

Figure 2 SEM spectra of original PET and residual PET (15 min (b), 30 min (c), 60 min (d)) [47].

性.因此EG中的羟基O更易亲核进攻PET酯基上的羰基氧.同时, Zn^{2+} 与PET上的O产生配位作用,在氢键与配位作用下PET、EG与 Zn^{2+} 之间形成环状过渡态使PET链断开.2019年,本课题组^[52]提出了1,3-DMU/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 的催化机理,揭示其具有Lewis酸碱协同催化效应.通过核磁共振氢谱(¹H NMR)证明了1,3-DMU的氨基与EG的羟基H有强氢键作用,增强了EG羟基O的电负性,更易于进攻PET酯基上的羰基.同时, Zn^{2+} 能够质子化PET酯基上的羰基,使羰基上的C具有更强的亲电子性,因此更易受到EG的亲核进攻.在上述作

用下, PET的酯基断裂, 形成低聚物、二聚物, 最终形成BHET单体. $\text{ChCl}/\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 在催化异辛醇降解PET过程中也具有酸碱协同作用. 通过密度泛函理论(DFT)模拟, 我们发现催化剂与异辛醇的作用使O-H键变长. 降解过程中, Zn^{2+} 与PET羰基作用, 形成碳正离子, 即Lewis酸发挥作用. $[\text{OAc}]^-$ 进攻异辛醇上的羟基, 然后羟基去活化PET的羰基, 此过程为碱催化, 在此协同作用下, PET链被断开并发生酯交换反应^[67].

Al-Sabagh等^[49]提出了 $[\text{Bmim}][\text{OAc}]$ 的催化机理. 首先测定了反应前后体系的pH值, 反应之前pH值为8.0, 反应后pH值为6.5. 这可能是因为EG释放出的 H^+ 与 $[\text{OAc}]^-$ 相结合形成乙酸. 然后乙酸向体系释放 H^+ 与 $[\text{OAc}]^-$. 这一猜想符合 $[\text{Bmim}][\text{OAc}]$ 的催化机理. $[\text{Bmim}]^+$ 与PET的羰基作用. EG的羟基O进攻PET的酯基C, 形成四面体中间体. 同时 $[\text{OAc}]^-$ 与EG的羟基H作用, 增加了羟基O的电负性, 使其更易于亲核进攻PET的酯基碳正离子. EG失去 H^+ 与 $[\text{OAc}]^-$ 形成乙酸中间体. EG与PET的羰基C相连接, 酰氧从PET断开, 脱落的 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 与 H^+ 形成 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2-$, 同时生成新的 $\text{C}=\text{O}$ 结构. 此过程反复进行, 逐步生成低聚物, 二聚物直至生成BHET单体.

Sun等^[24]提出了 $[\text{Ch}]_3[\text{PO}_4]$ 的催化机理. 首先通过 ^1H NMR与 ^{31}P NMR确定了 $[\text{Ch}]_3[\text{PO}_4]$ 与EG形成强氢键活化EG, 增加EG羟基O的亲核性. 羟基O进攻PET酯基上的C, 催化PET的醇解, 生成低聚物、二聚物与单体BHET.

本课题组^[55]提出了非金属离子液体 $[\text{Ch}][\text{OAc}]$ 的催化机理(图3). ^1H NMR表征显示 $[\text{OAc}]^-$ 与EG间形成强氢键. 通过DFT模拟证明了PET与离子对间存在相互作用, PET酯基上的羰基O与胆碱阳离子羟基上的H形成氢键, PET苯环上的H与离子液体阴离子上的O形成氢键. 这些作用会使键长、键角及电荷分布发生变化. $[\text{OAc}]^-$ 与EG间的氢键能增加其羟基氧的电负性, 提高了EG的亲核进攻能力. 胆碱阳离子的羟基H能质子化PET的羰基C, 提高其亲电子性.

本课题组^[56]研究了溶解-降解过程的催化机理. 首先用DFT理论计算PET与苯胺、硝基苯、NMP与DMSO的相互作用. 为简化DFT计算过程, 用BHET代替PET, 计算结果显示溶剂与BHET的相对能量符合以下顺序: 苯胺>硝基苯>NMP>DMSO. 相对能量越大, PET的溶解性就越大. 计算结果表明, 苯胺和硝基苯的苯环与BHET的苯环呈平行排列, 且苯胺上的氨基H与BHET上羟基O的距离大于3 Å, 超过了氢键的作用范围. 因此猜测是 π - π 作用促进PET溶解于芳香性溶剂中. 原位IR表征确定了 π - π 作用是芳香性溶剂溶解PET的主要推动力. 为进一步验证, 选择萘与四氢化萘这两种结构相似、芳香性不同的溶剂作对比实验, 结果发现萘的溶解度大于四氢化萘, 验证了上述猜想. PET在DMSO中的溶解性可能是受氢键的影响.

本课题组^[77]也通过DFT计算探究离子液体结构对催化活性的影响. 阴离子与PET的作用力更强, 发挥着更为重要的作用. 不同阴离子的作用强度呈以下趋势:

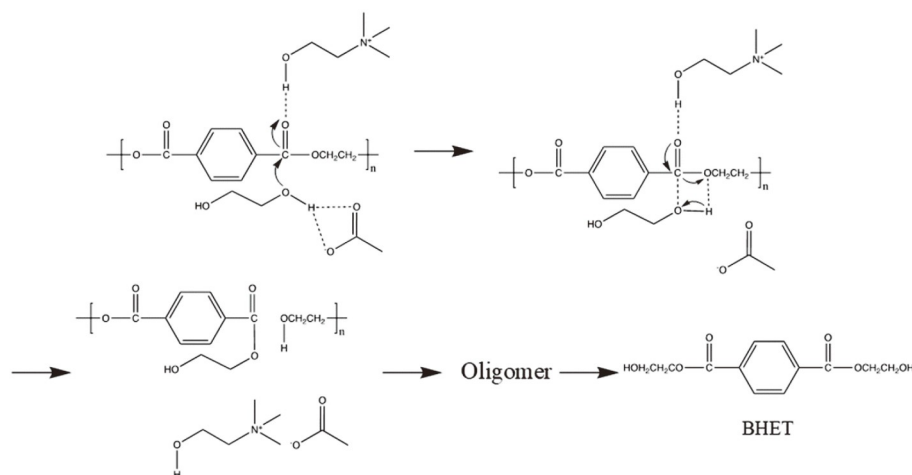


图3 $[\text{Ch}][\text{OAc}]$ 催化PET醇解机理^[55]

Figure 3 The mechanism of $[\text{Ch}][\text{OAc}]$ catalyzed PET glycolysis ^[55].

$[\text{OAc}]^- > [\text{Ala}]^- > [\text{Ser}]^- > [\text{Asp}]^- > \text{Cl}^- > [\text{HSO}_4]^-$, 而且 $[\text{OAc}]^-$ 与PET的氢键作用也是最强的. 计算结果显示, 阴离子能使PET发生翻转. 对于咪唑阳离子, 随着烷基侧链的增长, 它们与PET的相互作用变弱, 但是链长的影响并不明显.

我们发现不同催化剂的PET醇解机理十分相似, 他们都分别与PET和EG相互作用而达到催化效果. 从表1可以看出, 含 Zn^{2+} 的盐($\text{Zn}(\text{OAc})_2$)和DES催化剂($\text{urea}/\text{ZnCl}_2$ 、 $1,3\text{-DMU}/\text{Zn}(\text{OAc})_2$)都表现出良好的催化性能, 其原因是 Zn^{2+} 具有Lewis酸性, 能够质子化PET酯基上的羰基, 增加其亲电子性. 对于离子液体催化剂($[\text{Bmim}][\text{ZnCl}_3]$ 、 $[\text{Bmim}]_2[\text{CoCl}_4]$ 、 $[\text{Amim}][\text{ZnCl}_3]$ 、 $[\text{Deim}][\text{Zn}(\text{OAc})_3]$ 、 $[\text{Ch}][\text{OAc}]$ 、 $[\text{Deim}]_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-ox})]$), 他们的阳离子 $[\text{Bmim}]^+$ 、 $[\text{Amim}]^+$ 、 $[\text{Deim}]^+$ 、 $[\text{Ch}]^+$ 替代了 Zn^{2+} 的作用, 即离子液体阳离子能质子化PET的羰基. 离子液体阴离子($[\text{ZnCl}_3]^-$ 、 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Zn}(\text{OAc})_3]^-$ 、 $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-O})]^{2-}$ 、 $[\text{OAc}]^-$)的作用是与EG形成氢键, 增加其羟基氧的电负性, 更易进攻质子化的PET羰基. 对于DES催化剂 $\text{urea}/\text{ZnCl}_2$ 与 $1,3\text{-DMU}/\text{Zn}(\text{OAc})_2$, urea 与 $1,3\text{-DMU}$ 的作用是与EG形成氢键. 在催化剂与PET羰基和EG的共同作用下, PET长链逐步断裂为短链, 最后生成BHET与低聚物. 本课题组通过模拟计算发现离子液体阴离子与PET间也存在相互作用, 如 $[\text{OAc}]^-$ 与PET间存在着较强的氢键作用. 而且模拟结果显示离子液体的阴离子能使

PET发生翻转.

8 总结与展望

从PET转化率与产物收率分析, 离子液体催化剂在PET胺解、水解、醇解过程中均表现出良好的催化性能. 离子液体的催化机理具有共性, 阴阳离子发挥协同作用, 阳离子与PET羰基作用, 阴离子与EG形成氢键. 从动力学分析来看, 离子液体催化PET醇解的活化能普遍较高, 因此反应需要在较高的温度下进行. 离子液体催化剂将向降低反应温度、原料环保、低金属含量或非金属方向发展.

离子液体催化降解有望向工业化PET循环回收迈进, 但如今仍有技术问题需要突破. (1) 目前大部分离子液体催化PET醇解仍处于小试阶段, 有少量放大实验数据, 还需要总结规律; (2) 离子液体催化PET降解的机理仍需深入探究, 为设计高效催化剂打下基础; (3) 目前PET均相降解所采用的溶剂不够绿色, 溶解机理不够完善, 开发绿色环保、廉价的溶剂将推进PET均相降解工艺开发, 有望实现连续操作; (4) 离子液体催化降解PET的工业化进程, 不仅与催化效率相关, 还与降解产品的后续纯化、催化剂及溶剂的低能耗回收以及整个过程的经济性密切相关, 如何经济有效地获得高纯产品, 满足聚酯级产品的要求, 是PET化学法工业化面临的巨大挑战.

参考文献

- Guo Z, Lindqvist K, de la Motte H. *J Appl Polym Sci*, 2018, 135: 46285
- Cot S, Leu MK, Kalamiotis A, Dimitrakis G, Sans V, de Pedro I, Cano I. *ChemPlusChem*, 2019, 84: 786–793
- Zhou X, Wang C, Fang C, Yu R, Li Y, Lei W. *Waste Manage*, 2019, 85: 164–174
- Al-Sabagh AM, Yehia FZ, Harding DRK, Eshaq G, ElMetwally AE. *Green Chem*, 2016, 18: 3997–4003
- Zhou X, Fang C, Lei W, Su J, Li L, Li Y. *Prog Org Coat*, 2017, 104: 1–10
- Zhou X, Fang C, Yu Q, Yang R, Xie L, Cheng Y, Li Y. *Int J Adhes Adhes*, 2017, 74: 49–56
- Nabid MR, Bide Y, Jafari M. *Polym Degrad Stabil*, 2019, 169: 108962
- Cano I, Martin C, Fernandes JA, Lodge RW, Dupont J, Casado-Carmona FA, Lucena R, Cardenas S, Sans V, de Pedro I. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 260: 118110
- George N, Kurian T. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 14185–14198
- Qian WR, Xu PH, Wang LL. *Adv Text Technol*, 2021, 29: 22–26 (in Chinese) [钱蔚然, 徐平华, 王来力. 现代纺织技术, 2021, 29: 22–26]
- Scheirs J. *Polymer Recycling: Science, Technology and Applications*. John: Wiley & Sons Ltd., 1998
- Yamaye M, Hashime T, Yamamoto K, Kosugi Y, Cho N, Ichiki T, Kito T. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41: 3993–3998
- Wang H, Liu Y, Li Z, Zhang X, Zhang S, Zhang Y. *Eur Polym J*, 2009, 45: 1535–1544
- Aguado J, Serrano DP. *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*. London: RSC Publishing, 1999

- 15 Bhattacharjee A, Luís A, Santos JH, Lopes-da-Silva JA, Freire MG, Carvalho PJ, Coutinho JAP. *Fluid Phase Equilib*, 2014, 381: 36–45
- 16 Gaciño FM, Paredes X, Comuñas MJP, Fernández J. *J Chem Thermodyn*, 2013, 62: 162–169
- 17 Ullah Z, Khan AS, Muhammad N, Ullah R, Alqahtani AS, Shah SN, Ghanem OB, Bustam MA, Man Z. *J Mol Liq*, 2018, 266: 673–686
- 18 Shi H, Tang A, Liang Q, Jiang Y. *RSC Adv*, 2016, 6: 106540–106546
- 19 Chaudhary N, Koiry SP, Singh A, Tillu AR, Jha P, Samanta S, Debnath AK, Aswal DK, Mondal RK, Acharya S, Mittal KC. *Mater Chem Phys*, 2017, 189: 237–244
- 20 Todd AD, McEneaney RJ, Topolkaev VA, Macosko CW, Hillmyer MA. *Macromolecules*, 2016, 49: 8988–8994
- 21 Kamimura A, Yamamoto S. *Org Lett*, 2007, 9: 2533–2535
- 22 Wang H, Li Z, Liu Y, Zhang X, Zhang S. *Green Chem*, 2009, 11: 1568
- 23 Zhang C, Myers JN, Chen Z. *Langmuir*, 2014, 30: 12541–12550
- 24 Sun J, Liu D, Young RP, Cruz AG, Isern NG, Schuerg T, Cort JR, Simmons BA, Singh S. *ChemSusChem*, 2018, 11: 781–792
- 25 Sinha V, Patel MR, Patel JV. *J Polym Environ*, 2010, 18: 8–25
- 26 Damayanti, Wu HS. *Polymers*, 2021, 13: 1475
- 27 Mancini SD, Zanin M. *Polym-Plasts Tech Eng*, 2007, 46: 135–144
- 28 Yoshioka T, Sato T, Okuwaki A. *J Appl Polym Sci*, 1994, 52: 1353–1355
- 29 Raheem AB, Noor ZZ, Hassan A, Abd Hamid MK, Samsudin SA, Sabeen AH. *J Clean Prod*, 2019, 225: 1052–1064
- 30 Moghbeli MR, Namayandeh S, Hashemabadi SH. *Int J Chem Reactor Eng*, 2010, 8: 1–15
- 31 Karayannidis GP, Achilias DS. *Macromol Mater Eng*, 2007, 292: 128–146
- 32 Aguado A, Martínez L, Becerra L, Arieta-araunabeña M, Arnaiz S, Asueta A, Robertson I. *J Mater Cycles Waste*, 2014, 16: 201–210
- 33 Sun C, Chen X, Zhuo Q, Zhou T. *J Cent South Univ*, 2018, 25: 543–549
- 34 Liu F, Cui X, Yu S, Li Z, Ge X. *J Appl Polym Sci*, 2009, 114: 3561–3565
- 35 Liu N, Ma YS, Shu KW, Wu B, Zhang D. *Adv Mater Res*, 2014, 893: 23–26
- 36 Kang MJ, Yu HJ, Jegal J, Kim HS, Cha HG. *Chem Eng J*, 2020, 398: 125655
- 37 Palekar VS, Shah RV, Shukla SR. *J Appl Polym Sci*, 2012, 126: 1174–1181
- 38 Shukla SR, Harad AM. *Polym Degrad Stabil*, 2006, 91: 1850–1854
- 39 Musale RM, Shukla SR. *Int J Plast Technol*, 2016, 20: 106–120
- 40 Wang H, Yan R, Li Z, Zhang X, Zhang S. *Catal Commun*, 2010, 11: 763–767
- 41 Yue QF, Wang CX, Zhang LN, Ni Y, Jin YX. *Polym Degrad Stabil*, 2011, 96: 399–403
- 42 Shukla SR, Harad AM, Jawale LS. *Waste Manage*, 2008, 28: 51–56
- 43 Wang Q, Lu X, Zhou X, Zhu M, He H, Zhang X. *J Appl Polym Sci*, 2013, 129: 3574–3581
- 44 Wang Q, Geng Y, Lu X, Zhang S. *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 3: 340–348
- 45 Zhou X, Lu X, Wang Q, Zhu M, Li Z. *Pure Appl Chem*, 2012, 84: 789–801
- 46 Yue QF, Yang HG, Zhang ML, Bai XF. *Adv Mater Sci Eng*, 2014, 2014: 1–6
- 47 Al-Sabagh AM, Yehia FZ, Eissa AMF, Moustafa ME, Eshaq G, Rabie AM, ElMetwally AE. *Polym Degrad Stabil*, 2014, 110: 364–377
- 48 Alnaqbi MA, Mohsin MA, Busheer RM, Haik Y. *J Appl Polym Sci*, 2014, doi: 10.1002/app.41666
- 49 Al-Sabagh AM, Yehia FZ, Eissa AMMF, Moustafa ME, Eshaq G, Rabie ARM, ElMetwally AE. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 18443–18451
- 50 Francisco M, van den Bruinhorst A, Kroon MC. *Angew Chem Int Edit*, 2013, 52: 3074–3085
- 51 Wang Q, Yao X, Geng Y, Zhou Q, Lu X, Zhang S. *Green Chem*, 2015, 17: 2473–2479
- 52 Liu B, Fu W, Lu X, Zhou Q, Zhang S. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 3292–3300
- 53 Sert E, Yılmaz E, Atalay FS. *J Polym Environ*, 2019, 27: 2956–2962
- 54 Gomes JM, Silva SS, Reis RL. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 4317–4335
- 55 Liu Y, Yao X, Yao H, Zhou Q, Xin J, Lu X, Zhang S. *Green Chem*, 2020, 22: 3122–3131
- 56 Liu B, Lu X, Ju Z, Sun P, Xin J, Yao X, Zhou Q, Zhang S. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 16239–16245
- 57 Fang P, Liu B, Xu J, Zhou Q, Zhang S, Ma J, Lu X. *Polym Degrad Stabil*, 2018, 156: 22–31
- 58 Geng Y, Dong T, Fang P, Zhou Q, Lu X, Zhang S. *Polym Degrad Stabil*, 2015, 117: 30–36
- 59 Wang Q, Yao X, Tang S, Lu X, Zhang X, Zhang S. *Green Chem*, 2012, 14: 2559–2566

- 60 Lu J. Decolorization of polyester degradation product (BHET) by modified activated carbon (in Chinese). *Dissertation for the Masteral Degree*. Wuxi: Jiangnan University, 2019 [鲁静. 改性活性炭对聚酯醇解产物BHET的脱色研究. 硕士学位论文. 无锡: 江南大学, 2019]
- 61 Zhang Q, Huang R, Yao H, Lu X, Yan D, Xin J. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9: 105326
- 62 Cui X. Synthesis of ionic liquids and their catalytic performance in depolymerization of polyethylene terephthalate (in Chinese). *Dissertation for the Masteral Degree*. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2009 [崔晓. 离子液体的制备及催化降解聚酯树脂的性能研究. 硕士学位论文. 青岛: 青岛科技大学, 2009]
- 63 Peter AP, De PJ. *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford: OUP Oxford, 2014
- 64 Nunes CS, Vieira da Silva MJ, Cristina da Silva D, Freitas AR, Rosa FA, Rubira AF, Muniz EC. *RSC Adv*, 2014, 4: 20308–20316
- 65 Čolnik M, Knez Ž, Škerget M. *Chem Eng Sci*, 2021, 233: 116389
- 66 Liu S, Wang Z, Li L, Yu S, Xie C, Liu F. *J Appl Polym Sci*, 2013, 130: 1840–1844
- 67 Zhou L, Lu X, Ju Z, Liu B, Yao H, Xu J, Zhou Q, Hu Y, Zhang S. *Green Chem*, 2019, 21: 897–906
- 68 Chen J, Lv J, Ji Y, Ding J, Yang X, Zou M, Xing L. *Polym Degrad Stabil*, 2014, 107: 178–183
- 69 Liu S, Zhou L, Li L, Yu S, Liu F, Xie C, Song Z. *J Polym Res*, 2013, 20: 310
- 70 Mishra S, Goje AS. *J Appl Polym Sci*, 2003, 87: 1569–1573
- 71 Chen JY, Ou CF, Hu YC, Lin CC. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42: 1501–1507
- 72 Viana ME, Riul A, Carvalho GM, Rubira AF, Muniz EC. *Chem Eng J*, 2011, 173: 210–219
- 73 Sangalang A, Bartolome L, Kim DH. *Polym Degrad Stabil*, 2015, 115: 45–53
- 74 Raheem AB, Hassan AB, Noor ZZ, Samsudin SB, Abd HM, Bello A, Oladokun O, Sabeen AH, Shamiri A. *Chem Eng Trans*, 2018, 63: 655–660
- 75 Asakuma Y, Yamamura Y, Nakagawa K, Maeda K, Fukui K. *J Polym Environ*, 2011, 19: 209–216
- 76 Scé F, Cano I, Martin C, Beobide G, Castillo Ó, de Pedro I. *New J Chem*, 2019, 43: 3476–3485
- 77 Ju Z, Xiao W, Lu X, Liu X, Yao X, Zhang X, Zhang S. *RSC Adv*, 2018, 8: 8209–8219

Advances in ionic liquid-catalyzed poly(ethylene terephthalate) degradation

Xu Zheng^{1,2}, Ruiqi Zhang¹, Pengtao Fang^{1,4}, Qing Zhou¹, Jiayu Xin¹, Jing Tong^{2*}, Xingmei Lu^{1,3*}

¹ Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China

³ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

⁴ School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China

*Corresponding authors (email: tongjinglun@sina.com; xmlu@home.ipe.ac.cn)

Abstract: Ionic liquids as green media have shown excellent performance in catalyzing poly(ethylene terephthalate) (PET) degradation due to their homogeneous catalytic properties. Our group has developed several series of ionic liquid catalysts for PET glycolysis in recent years. This work summarizes and reviews the research progress of ionic liquid catalysts in our group and other teams. We focus on PET glycolysis catalysts, and also describe PET hydrolysis and aminolysis ionic liquid catalysts briefly. The effects of catalyst and reaction conditions on conversion and yield are detailed. The kinetic model of PET glycolysis and the activation energy for different catalysts are summarized. The mechanisms of ionic liquid catalysts are summarized to provide a theoretical basis for the development of efficient PET degradation catalysts.

Keywords: ionic liquids, catalyst, PET degradation

doi: [10.1360/SSC-2021-0143](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0143)