

DOI: 10.3724/SP.J.1224.2009.04305

废旧 PET 聚酯塑料循环利用的应用研究进展

王 慧¹, 李增喜¹, 闫瑞一^{1,2}, 张香平²

(1. 中国科学院研究生院化学与化学工程学院, 北京 100049;
2. 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190)

摘 要: 废旧聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)排出量大, 自然分解困难, 循环利用废 PET 聚酯是解决环境污染问题和实现废物资源化利用的重要途径。本文介绍了废 PET 聚酯在制备单体原料、不饱和聚酯、涂料、增塑剂等方面的回收方法和发展现状, 并对废 PET 聚酯回收再利用的前景进行了展望。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 循环利用; 单体原料; 不饱和聚酯; 涂料; 增塑剂

中图分类号: TQ319

文献标识码: A

文章编号: 1674-4969(2009)04-0305-09

1 引 言

随着塑料工业的迅猛发展, 伴随而来的废塑料量急剧增加。目前, 全世界塑料制品的产量达数亿吨, 2009年1—10月份我国塑料制品的产量达到3587万吨。塑料制品主要应用在包装工业、建筑材料工业、电子信息工业、农业、轻工业等领域, 我国塑料制品的应用情况大致构成如图1所示。

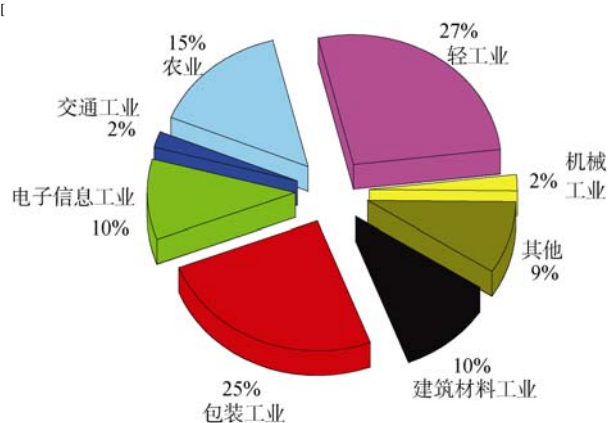


图1 我国塑料制品的应用情况大致构成

资料来源: <http://plastic.nstl.gov.cn/commchannel/content.asp?contentid=154023>。

在塑料工业发展的同时, 聚酯工业也在快速发展, 目前全世界聚酯年产量约数千万吨, 而其消耗量仍以每年11%的速度在增长^[1]。作为聚酯中主要原料的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET), 具有无臭、无味、无毒、质量轻、强度大、气密性好、透明度高优点而广泛用于饮料瓶、纤维、薄膜、片基及电器绝缘材料等领域^[2], 尤其是食品领域中的碳酸饮料、矿泉水、食用油等产品包装几乎都是聚酯瓶。近几年我国 PET 聚酯的产销量及预测情况如表1所示。PET 聚酯的年产量由2000年的552万吨增加到2010年的2356万吨(预测值), 消费量也由585万吨增加到2314万吨(预测值)。据统计, 在聚酯生产与加工过程中, 约有3%—5%将成为废料^[3], 同时大量使用的聚酯饮料瓶在饮用后则全部成为废品。聚酯废料排出量大, 质量轻, 占据空间大, 自然分解困难, 其带来的环境污染问题愈来愈严重, 如不加以合理的回收利用, 不仅造成巨大的资源浪费, 而且将产生严重的环境污染。作为变“废”为“宝”以及解决生态环境

收稿日期: 2009-11-10; 修回日期: 2009-12-01

基金项目: 国家高技术研究发展(863)计划(No. 2006AA06Z371), 多相复杂系统国家重点实验室开放课题(No.2008-1)

作者简介: 王慧(1983-), 女, 山东德州人, 博士研究生, 研究方向为应用化学。

李增喜(1966-), 男, 山西平遥人, 博士, 教授, 博士生导师。E-mail: lizengxi@gucas.ac.cn

闫瑞一(1979-), 男, 山东烟台人, 博士研究生, 研究方向为绿色催化与清洁工艺。

张香平(1969-), 女, 山西临汾人, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为绿色过程系统集成。

污染问题的重要途径, 如何实现生产、加工、回收利用废 PET 聚酯的资源良性循环已成为当前聚酯工业的重要课题。

表 1 我国 PET 聚酯产销量及预测情况

年份	PET 产量(万吨)	PET 消费量(万吨)	净进口(万吨)
2000	552	585	33
2001	714	726	12
2002	875	886	11
2003	1111	1109	-2
2004	1349	1356	7
2005	1468	1459	-9
2006	1645	1630	-15
2007	1823	1801	-22
2008	2001	1972	-29
2009	2178	2143	-35
2010	2356	2314	-42

资料来源: <http://info.china.alibaba.com/news/detail/v0-d6101100.html>.

废聚酯的循环利用主要有物理回收和化学回收两种方法^[4]。物理回收法是指通过切断、粉碎、加热熔化等工序, 对废旧塑料进行再加工的循环利用技术。物理回收技术虽然节省投资、处理成本低廉, 但各种再生塑料的性能与新材料的相比大为降低, 且含有大量杂质, 一般只能降级使用, 不宜再作食品包装材料。化学回收是将固态的聚合物材料解聚, 转化为较小的分子、中间原料, 或是直接转化为单体, 单体还可进一步聚合形成新的聚合物。因此, 化学回收法成为重要的回收 PET 聚酯的方法。

通过化学回收方法, PET 聚酯可解聚成低分子量的物质, 如: 对苯二甲酸(TPA)、对苯二甲酸二甲酯(DMT)、对苯二甲酸二乙二醇酯(BHET)、乙二醇(EG)、对苯二甲酸二辛酯(DOTP)、对苯二胺(PPD)等^{[5]258}, 这些低分子量的物质经纯化可重新作为聚酯原料或制成其他产品。本文综述了废旧 PET 聚酯在制备单体原料、不饱和聚酯、涂料、增塑剂等方面的应用及生产工艺, 并对废 PET 聚酯的再利用前景进行了展望。

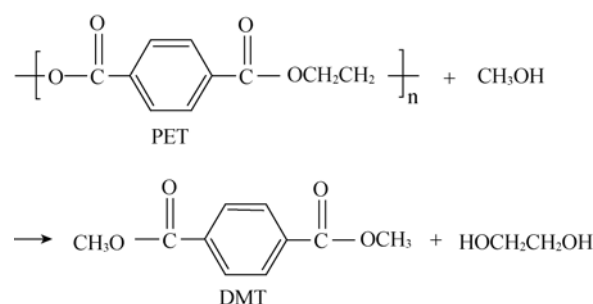
2 利用废 PET 聚酯制取单体原料

PET 废料通过解聚, 可以制取生产 PET 所用

的单体原料, 单体可进行再聚合或通过改性制取其他有机化合物。解聚 PET 聚酯的方法包括甲醇醇解法、乙二醇醇解法、水解法、氨解法等, 分别可制取不同的单体原料。

2.1 甲醇醇解法

甲醇解聚法是在适当的反应温度和反应压力下, 甲醇将废 PET 聚酯解聚为对苯二甲酸二甲酯(DMT)和乙二醇(EG), 然后通过冷却、结晶、离心分离、重结晶或蒸馏获得精制的 DMT 和 EG^[3], 从而实现聚酯废料的循环利用。反应式如下:

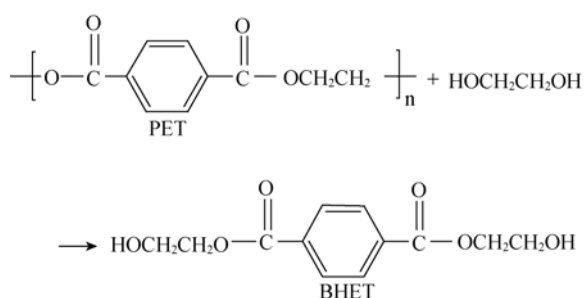


甲醇醇解法通常需添加少量催化剂^[6], 依解聚条件的不同, 甲醇醇解可分为常压法、加压法和超临界法等方法^[6-8]。实验发现, 超临界流体法应用于解聚缩聚型高分子材料来回收其单体, 效果远优于通常的一般溶剂解聚法^[9]。三科(T. Sako)等^[10]利用超临界流体分解回收废旧聚酯时发现 PET 分解速度快, 不需要催化剂, 产物中低聚物及其他副产物很少, 可以实现几乎 100% 的单体回收。

2.2 乙二醇醇解法

乙二醇醇解法是另一种重要的 PET 聚酯循环利用方法, 目前已有 Goodyear、Du Pont、Hoechst、Celanese 等公司实现了商业化装置运转^[11], 工艺条件也趋于成熟。解聚剂用乙二醇(EG), 反应温度一般为 180—250 ℃, 压力为 0.1 MPa—0.6 MPa。乙二醇与 PET 重复单元摩尔比为 4:1, 反应时间为 6—8 h, 同时需加少量催化剂, 如醋酸盐、固体超强酸^[12]等, 其用量一般不超过所用聚酯质量

的 1%^[13-15]。反应式如下：



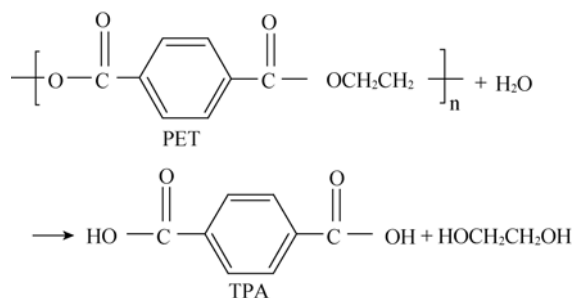
由于这是一个复杂的可逆反应，故反应后的生成物也较为复杂，主要取决于反应条件。进料比 EG/PET 较低时，产物中相对分子质量较大的齐聚体(Oligomers)含量较高，反之，单体对苯二甲酸二乙二醇酯(BHET)就较高。此方法的特点是可连续化生产，可对各种 PET 进行解聚，反应条件较温和，安全性好且无腐蚀性，适于中小规模商业化装置，但解聚产物较复杂，其中有不少齐聚体，给后续分离带来一定困难。

2.3 水解法

由于乙二醇和对苯二甲酸(TPA)可以直接合成 PET, 所以 PET 的水解解聚法也受到人们的关注, 是较早见诸报道的解聚 PET 聚酯的方法。在高温高压条件下, PET 可水解为对苯二甲酸和乙二醇, 其方法可以分为三类: 即中性水解法、酸性水解法、碱性水解法。

2.3.1 中性水解法

所谓中性水解法，是在不加酸碱催化剂的条件下，用水或者水蒸气解聚 PET，反应式如下：



PET 在大于 100 即可水解,但要使反应速度

加快, 温度一般要远大于 100 , 且需较高压力, 同时需加入催化剂^[16-18]。在 Mandoki 等人的研究中^[19], 先将 PET 加入螺旋挤压机内并加热成熔融态, 然后进入水解反应器, 与蒸汽发生器产生的水蒸气反应。反应温度为 248 , 压力为 4.2 MPa, 水与 PET 质量比为 12。反应器中加入活性炭便于 TPA 脱色精制, 其用量不超过 PET 质量的 30%, 反应时间为 2 h。然后过滤, 除去不溶物及活性炭, 滤液进入结晶器中。常压下结晶 4 h, 进入离心分离器分离, 固体产物经干燥后, 得到 TPA, 液相产物进入蒸馏装置, 蒸馏得到乙二醇。与酸性和碱性水解环境相比, 中性水解法得到的 TPA 纯度较低, 但对环境污染小, 无设备腐蚀问题。

2.3.2 酸性水解法

酸性水解法一般用硫酸作催化剂^[20-21]，将 PET 碎片与硫酸水溶液[H₂O : H₂SO₄(体积比)=2 : 8.5—2 : 13 , PET : H₂SO₄(质量比)=1 : 1]在常温常压下经 30 min 左右酸解，产物经过滤、水洗，再用 NH₄OH、KOH、NaOH 等碱洗至 pH 为 6—13，过滤除去杂质，滤液经酸洗得 TPA，再经分离、水洗除酸、除盐，干燥后得到纯度大于 99%的 TPA^[22]。但是此方法对设备的防腐要求较高，反应后排放的酸废液对环境的污染也较大。

2.3.3 碱性水解法

与中性、酸性水解略有不同,碱性水解分两步进行:先把聚酯解聚为对苯二甲酸盐和乙二醇,然后再加入酸洗,最终得到 TPA 和盐^[23-24]。将 PET 废料与 NaOH 溶液(浓度 20%—25%)按比例(PET:NaOH=1:4)研磨成糊,在 92 ℃ 下搅拌反应 2—3 h,过滤除去残渣,用 H₂SO₄ 调节 pH 至 2—3,抽滤、水洗、干燥得 TPA 产品^[25-26]。滤液用 NaOH 调至中性,加热浓缩到相对密度 d_4^{80} 大约为 1.38,冷却至 50 ℃ 下加入等体积乙醇,过滤除去 Na₂SO₄。滤液经蒸馏和减压蒸馏回收乙醇和乙二醇。该过程中得到的滤液不作处理,可用作清洗液,除锈效果较好^{[5]272}。

2.4 氨解法

废 PET 经氨解, 得到对苯二甲酰胺(TDA), TDA 经 Hoffmann 重排反应可制得对苯二胺(PPD)^{[27], [28]288}。对苯二胺是农药、医药、染料等的重要原料和中间体。

氨解过程中, 废 PET 粉碎后以乙二醇为溶剂, 在 100—140 °C、0.5 MPa—1.0 MPa 下同氨气进行氨解反应, 生成的对苯二甲酰胺(TDA)析出, 过滤, 收率高于 95%。乙二醇回收循环利用。TDA 进入氯化反应器、悬浮于水(含 HCl)中, 通入 Cl₂ 氯化得到二氯对苯二甲酰胺; 过滤后滤液回收, 二氯对苯二甲酰胺送入重排反应器, 加入 NaOH 进行 Hoffmann 重排反应, 得到含 PPD、Na₂CO₃ 与 NaCl 的混合液; 经冷却、萃取得到粗 PPD。含 PPD 的萃取液回收、分离出萃取剂后循环利用。粗 PPD 经蒸馏精制, 得到单斜片状 PPD 结晶。

3 利用废 PET 聚酯制备不饱和聚酯

通过废 PET 聚酯制取不饱和聚酯, 通常以二元醇醇解 PET, 解聚产物作为不饱和聚酯树脂的原料, 再加顺丁烯二酸酐缩聚成对位型不饱和聚酯, 其性能优于由饱和二元酸或酐、不饱和二元酸或酐与二元醇缩聚得到的邻位型通用不饱和聚酯^{[5]258}。

PET 是由饱和二元酸(对苯二甲酸)和二元醇(乙二醇)酯化、缩聚而成, 可以在催化剂和二元醇作用下进行逆向反应, 醇解得到的单体或低分子聚合物都可以作为不饱和聚酯的生产原料, 加入饱和或不饱和二元酸以及二元醇, 经酯化缩聚得不饱和聚酯树脂^[29]。其简单工艺流程如图 2 所示^[30]:

生产采用不饱和聚酯生产装置, 在 CO₂ 或 N₂ 保护下, 按配方投入废 PET 洁净料、二元醇、催化剂, 加热至二元醇沸点左右回流醇解。醇解完全后降温加入二元酸, 再逐步升温脱水酯化, 至酸值合格后, 降温, 加稳定剂、苯乙烯掺和, 充分搅拌使聚酯与苯乙烯混溶后, 冷却、过滤得产品。该方法利用废旧 PET 聚酯, 设备简单, 原料价廉, 具有较好的经济效益和社会效益。

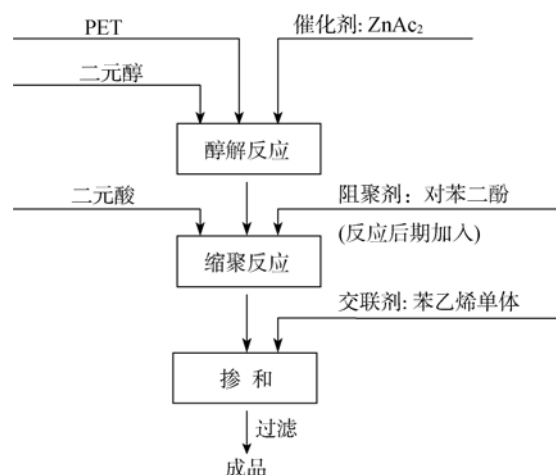


图 2 废 PET 合成不饱和聚酯树脂工艺流程图

4 利用废 PET 聚酯制备涂料

由于聚酯树脂具有良好的附着力、耐候性、耐磨性和电绝缘性, 废 PET 聚酯可以用作涂料, 如制备聚酯绝缘漆、聚酯清漆、聚酯粉末涂料、醇酸树脂漆、地面涂料、聚酯调和漆、彩色聚氨酯防水涂料、聚氨酯地板漆、聚酯热熔胶、聚合物混凝土等^[31]。本文仅对废聚酯制备前三种涂料的发展和生产工艺进行了简述, 其他涂料的制备方法与之相似, 一般为废聚酯在醇的作用下发生解聚反应, 然后再进行酯化、缩聚, 最后经过加工处理即可得目标产物。

4.1 合成聚酯绝缘漆

1730 聚酯绝缘漆具有优良的弹性、耐热性、耐刮性、耐电压性能, 被广泛用在机电、仪表、电器及通讯器材中, 作漆包线涂层^{[5]274}。由废 PET 聚酯制得的 1730 漆性能指标完全合格, 其工艺流程如图 3 所示:

在 210—250 °C 下使聚酯废料与多元醇发生醇解反应, 之后缩聚得到体型结构的树脂; 高温下溶剂挥发, 使剩余羟基、羧基之间进一步反应形成高度交联的热固性 1730 漆。具体操作步骤如下: 将乙二醇、甘油、一水醋酸锌投入反应器, 加热至 215 °C, 分批加入边角料, 醇解 6 h, 再加入三氧化二锑, 升温至 245 °C, 按条件进行真空缩聚, 保

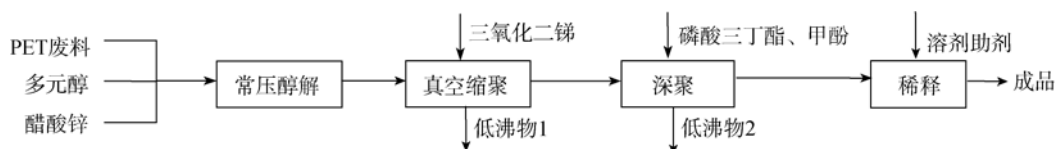


图3 由废PET生产1730聚酯绝缘漆工艺流程简图

温 1 h 加入磷酸三丁酯、部分甲酚再聚合数分钟，视瓶内情况除去真空，停止加热，迅速加入剩余甲酚搅拌，降温至 120℃ 以下，加入二甲苯、正钛酸丁酯，充分搅拌制得聚酯绝缘漆^[32]。

4.2 制备聚酯清漆

以废弃聚酯饮料瓶为原料经裂解重新制成聚酯，以聚酯为成膜物制成聚酯清漆不仅为废饮料瓶的回收利用开辟了可行之路，还为聚酯清漆找到了廉价的原材料，具有较高推广价值。由废PET制备聚酯清漆的工艺流程示意图见图4^[33]。

PET 聚酯分子量大、化学稳定性强，难以用普通溶剂溶解，首先采用化学解聚法将聚酯废料解聚，即在氮气保护下，PET 聚酯在乙二醇、丙三醇、催化剂作用下 240℃ 解聚 2 h，得均一的透明液体。之后，降温至 200℃ 加入二元酸等改性剂，然后每隔 20 min，气压降低 13.3 kPa，温度

升高 5℃；在 1 h 内温度升至 250℃，真空度至 93 kPa。再反应 0.5 h 后降温至 120℃，加入混合溶剂充分搅拌成透明液体，即可得到聚酯清漆，产品的技术性能完全符合要求。该过程具有工艺流程简单、操作便利、设备投资少、经济效益好等优点。

4.3 制备聚酯粉末涂料

聚酯粉末涂料是一类环保型固体涂料，有聚酯-环氧、聚酯-聚氨酯等多种，具有不需溶剂、不用底漆、一次喷涂烘烤成膜的特性，耐腐蚀、耐冲击性好，漆膜强度高，附着力强，综合成本低，已广泛应用于汽车、机电、化工等领域^{[5][276, [34]}。用废旧 PET 聚酯制备聚酯粉末涂料，可在原有的基础上进一步降低成本。

聚酯-环氧型粉末涂料的生产流程(图5)可分为两个主要部分：聚酯树脂的合成与粉末涂料的配制加工^[35]。

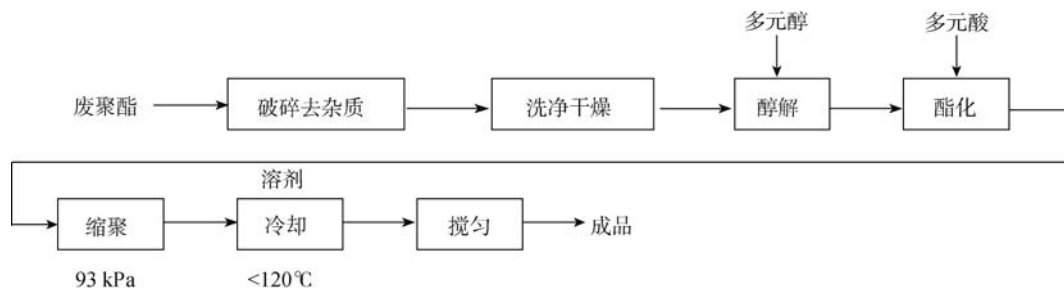


图4 废PET制备聚酯清漆工艺流程示意图

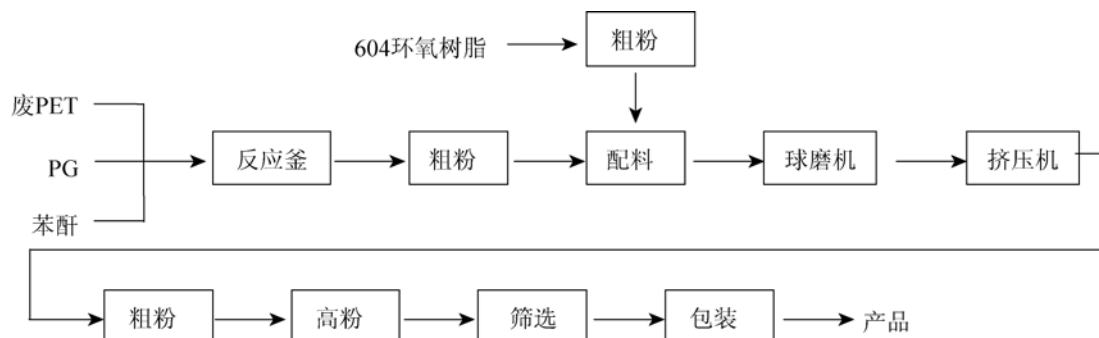


图5 聚酯-环氧粉末涂料生产流程示意图

(1) 聚酯树脂的合成

将废 PET 碎料投入反应釜, 加热熔融, 于 260 加入丙二醇, 恒温反应 3—4 h。此间存在聚酯醇解反应、酯交换反应、多元醇之间的醚化反应以及共聚、缩聚反应, 生成物中含有多种对苯二甲酸酯和少量 PG、EG 和副产物。反应结束后于 210 下加入邻苯二甲酸酐和缩聚催化剂, 聚合 3 h, 抽真空脱除小分子, 使聚合度不断增加, 羧基不断减少, 因而体系的酸值也在不断降低。当酸值降低到 30—50 mg/g 时, 控制软化点在 90—105 , 即得合格产品。终止反应, 出料冷却, 得淡黄色块状物料, 经粉碎机粉碎成 180 目粉料再与环氧树脂配料。

(2) 粉末涂料的配制加工

聚酯树脂固化剂——604 环氧树脂及液体流平剂粉末的制备: 将一部分 604 环氧树脂粉碎成 80 目粉末按比例加入配料罐; 另一部分与丙烯酸酯类液体流平剂按比例加热融化混合均匀后, 经冷却、粉碎成 80 目粉末, 备用。

固化促进剂——石英粉咪唑浸渍液的配制: 用乙醇溶解 2-甲基咪唑, 然后按比例混入 200 目石英粉, 待其完全浸渍后烘干除乙醇, 筛去大粒, 备用。

涂料配制: 将上述两工序的物料及填料(碳酸钙、立德粉、二氧化硅等)、无机颜料按一定比例加入配料罐, 用球磨机研磨 2 h, 再经螺杆挤出机进一步热混合, 冷却粉碎至 180—200 目, 筛去大于 180 目的粗粒, 即可得到成品。

5 利用废 PET 聚酯制备增塑剂

1975 年美国 Eastman 化学公司开发的对苯二甲酸二异辛酯(DOTP)是一种性能优良的增塑剂, 用于 PVC 及其他热塑性塑料的生产。DOTP 与同为

增塑剂的邻苯二甲酸二辛酯(DOP)相比, 其挥发度、耐抽出性、低温柔曲性、电绝缘性等都优于 DOP, 且迁移性比 DOP 小; 消雾性优良, 可作低雾性增塑剂。此外, DOTP 耐寒性优良, 可替代邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)作耐寒性增塑剂; 还可用作高级润滑油及润滑油添加剂等^[36-37]。

用废 PET 生产 DOTP 增塑剂有间接法和直接法两种。

5.1 间接法

废 PET 聚酯经碱解和酸化中和, 解聚为对苯二甲酸(TPA), 再与异辛醇(2-己基乙醇)酯化, 制得 DOTP。工艺流程如图 6 所示^{[38]48-50}:

(1) 碱解(皂化-酸化中和)过程: 废 PET 与烧碱(10%溶液)按质量比 1:2.0—1:2.5 投入反应釜, 搅拌加热至 150 , 在 0.2 MPa—0.3 MPa 下回流 2 h, 过滤, 滤液用 30%稀硫酸中和, 再经过滤、水洗滤渣、烘干得产品对苯二甲酸白色固体。

(2) 酯化: 将等摩尔量的异辛醇与 TPA 在催化剂的作用下反应 0.5—1 h 脱水生成单酯——对苯二甲酸一辛酯, 然后将单酯对位上的-COOH 进一步与异辛醇反应 4—6 h, 制得双酯——对苯二甲酸二辛酯。若加入 H_2SO_4 催化剂, 可有效降低反应活化能, 加快反应速度, 降低反应温度。

5.2 直接法

间接法工艺制取 DOTP 需经过 TPA 的中间步骤, 工艺路线长, 产品收率亦不高, 经济效益不好。直接法可缩短工艺流程, 降低生产成本。

直接法制取 DOTP 由醇解和酯交换两部分组成。根据所用醇的不同又可分为双醇法(醇解、酯化采用两种醇)与单醇法(用同一种醇连续进行)。

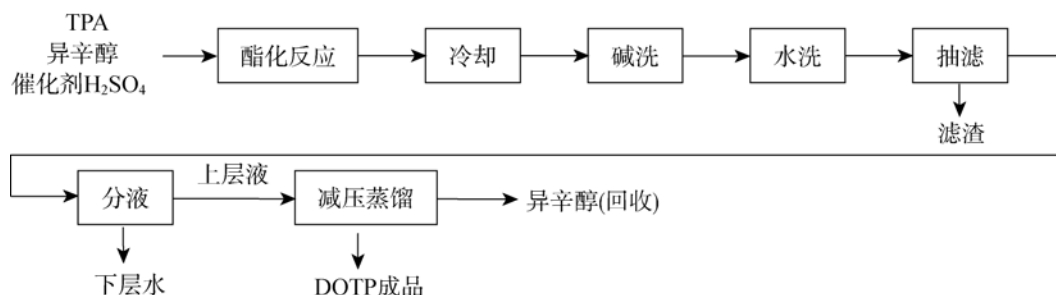


图 6 间接法生产 DOTP 工艺流程简图

5.2.1 双醇法^{[38]50-51}

双醇法中，首先将一定量的乙二醇、无水醋酸锌(催化剂)投入反应釜，搅拌，加热到 180—250℃，加入 PET 废料，在 200—210℃ 回流 1 h，得到透明醇解液。然后加入异辛醇，阶梯升温反应 2 h，用水分离馏出物乙二醇与异辛醇，不溶于水的异辛醇返回反应釜继续酯交换反应。反应结束后，在 200—230℃ 蒸出多余醇，得到收率约为 88% 的 DOTP 粗产品。经减压蒸馏去除残余辛醇，再加醋酸乙酯微热溶解，滤去少量不溶的对苯二甲酸二乙二醇酯(BHET)，蒸出醋酸乙酯即可得精制 DOTP。双醇法制备 DOTP 工艺流程简图如图 7 所示。

5.2.2 单醇法

单醇法工艺流程如图 8 所示^[39]。按配方将废

PET、异辛醇、催化剂投入酯化反应釜，185℃ 以上回流 1 h，然后匀速滴加带醇剂(能与聚酯形成共沸物的物质，如二甲苯)，在 185—220℃ 回流反应至终点，停止加热和滴加带醇剂；然后将物料转移至蒸馏釜，在 8 kPa、温度低于 180℃ 下减压蒸馏除去多余异辛醇，异辛醇回收作为原料。当馏分很小时，通入适量过热水蒸气提至闪点合格。继续升温至 220℃，在 6 kPa 下用过热水蒸气减压蒸馏，取 260℃ 以下馏分，分去水得粗 DOTP。再将其转移至水洗釜，根据酸值加入 3%—5% 的 Na_2CO_3 ，于 80—90℃ 搅拌 30 min，静置分层，除去水相。重复至酸值合格，加入 80—85℃ 热水，碱洗至水层为中性，再减压蒸馏脱水，得 DOTP 产品。废聚酯降解酯交换法制备增塑剂，原料丰富，

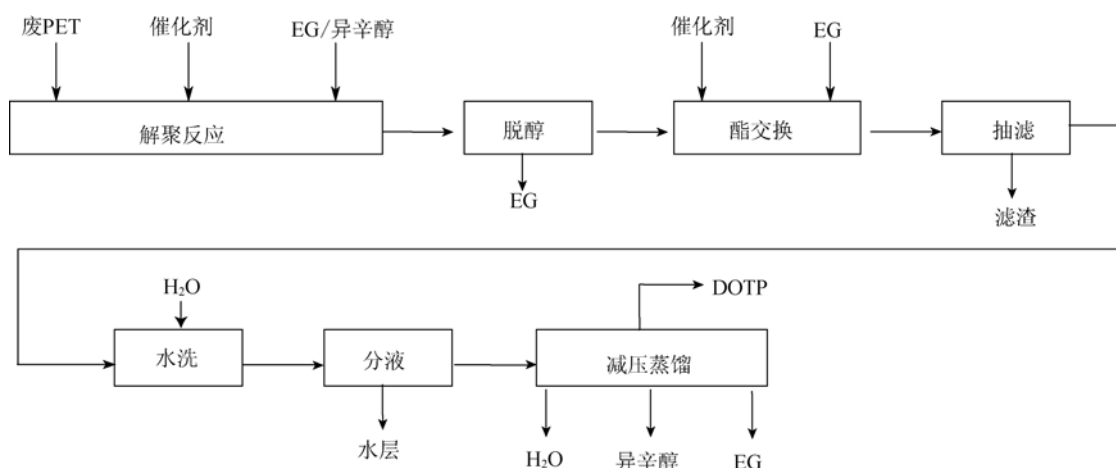


图 7 双醇法制备 DOTP 工艺流程图

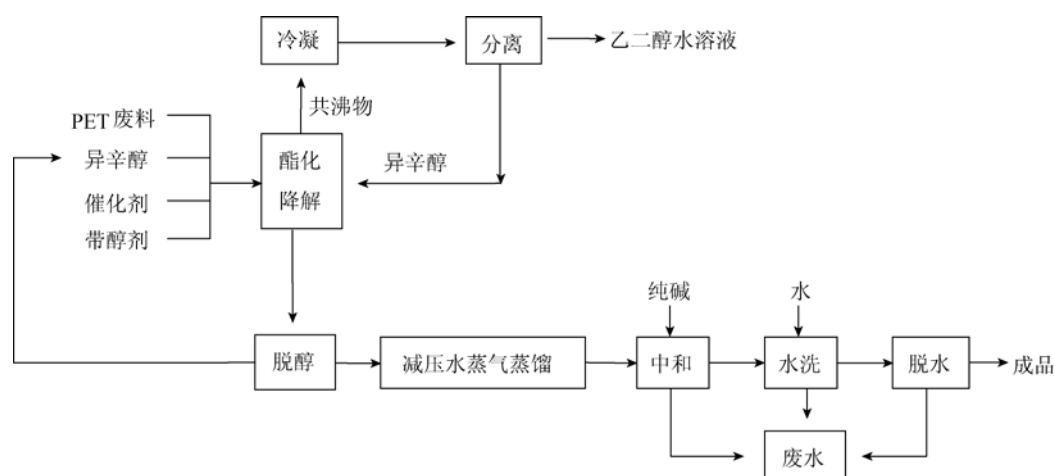


图 8 单醇法制备 DOTP 工艺流程图

成本低,但是产生的乙二醇较难分离,产品色泽深^{[5]264},提高酯交换率与改善色泽的有效方法有待进一步研究。

6 其他用途

废 PET 聚酯除了可用于制备单体原料、不饱和聚酯、涂料、增塑剂以外,还可以用来制其他化工产品。如有人^[40]在间歇反应釜中,将废 PET 聚酯与煤焦沥青的混合物在 300—350 °C、惰性气氛下,加热 2 小时,制得的产品具有较好的化学稳定性,可用作建筑油灰和密封材料等。以线性废 PET 聚酯为原料,在高温下与甘油和季戊四醇反应,形成具有交联能力的官能团(侧羟基),可与聚酯漆中添加的交联剂钛酸四丁酯进行醚键交联,生成绝缘漆^{[28]302}。用烯丙基胺或烯丙醇部分解聚废 PET,可制得用于交联聚合的单体^[41];废 PET 聚酯与四氢呋喃反应形成由软硬链组成的共聚体,可用作工程塑料^[42]。

7 结论与展望

废聚酯在固体废弃物中占有相当高的比重,随着聚酯用量的增加及全社会环保意识的增强,废聚酯的再资源化利用已经成为十分重要的课题。废聚酯种类不同,再资源化的方法不同,得到的目标产物也不相同。废旧 PET 聚酯可用来制备单体原料、不饱和聚酯、涂料、增塑剂等,从而实现了 PET 聚酯废料循环再利用,不仅节约了资源,而且解决了环境污染问题,同时也为其他聚酯废料及各种塑料污染物(如聚氨酯、PBT、PVC、尼龙)的循环利用提供了可资借鉴、较为有效的处理方法。从国内外发展趋势来看,废 PET 聚酯回收利用技术的研究将主要集中在以下几个方面:(1)废 PET 聚酯新用途的开发;(2)工艺流程的优化和经济适用性的改进;(3)开发适合各种来源、各种用途 PET 废料的新工艺。随着我国国民经济的迅速发展和人民生活水平的日益提高,PET 聚酯的消费量急剧增加。目前,国外 PET 聚酯循环利用技术日趋成熟,并且已有工业化范例,而我国在这

方面还比较落后,仅有物理循环法回收利用的工业应用报道。因此,在我国,加强废 PET 聚酯的回收、循环利用的研究,对解决我国资源相对不足及环境污染问题具有重要的现实意义。

参考文献

- [1] 席国喜,李伟,邢新艳.废聚酯再资源化新进展[J].化工进展,2002,21(6):434-436.
- [2] Karayannidis G P, Achilias D S, Sideridou I D, et al. Alkyd resins derived from glycolized waste poly(ethylene terephthalate)[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(2): 201-210.
- [3] 马玉刚,杨勇,徐元源,等. PET 聚酯化学解聚进展[J]. 化工进展,2000 (1): 32-35.
- [4] 龙智.废弃聚对苯二甲酸乙二醇酯的再资源化研究[D]. 重庆大学,2009.
- [5] 黄发荣,陈涛,沈学宁.高分子材料的循环利用 [M]. 北京:化学工业出版社,2000:258-277.
- [6] Kurokawa H, Ohshima M, Sugiyama K, et al. Methanolysis of polyethylene terephthalate (PET) in the presence of aluminium triisopropoxide catalyst to form dimethyl terephthalate and ethylene glycol[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 79(3): 529-533.
- [7] Yang Y, Lu Y, Xiang H W, et al. Study on methanolytic depolymerization of PET with supercritical methanol for chemical recycling[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 75(1): 185-191.
- [8] Genta M, Iwaya T, Sasaki M, et al. Supercritical methanol for polyethylene terephthalate depolymerization: Observation using simulator[J]. Waste Management, 2007, 27(9): 1167-1177.
- [9] Genta M, Iwaya T, Sasaki M, et al. Depolymerization Mechanism of Poly(ethylene terephthalate) in Supercritical Methanol[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005, 44(11): 3894-3900.
- [10] Sako T, Sugeta T, Otake K, et al. Depolymerization of polyethylene terephthalate to monomers with supercritical methanol[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1997, 30(2): 342-346.
- [11] 杨勇,吕毅军,徐元源,等.废旧聚酯(PET)的化学循环利用[J].化学进展,2001,13(1):65-72.
- [12] 李增喜,刘彦轻,王慧,等.固体酸催化剂在醇解聚对苯二甲酸乙二醇酯反应中的催化性能[J].天津大学学报,2009,42(10):891-896.
- [13] Ghaemy M, Mossaddegh K. Depolymerisation of poly (ethylene terephthalate) fibre wastes using ethylene glycol[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90(3): 570-576.
- [14] Troev K, Grancharov G, Tsevi R, et al. A Novel Catalyst for the Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(4): 1148-1152.
- [15] Wang H, Liu Y Q, Li Z X, et al. Glycolysis of

- poly(ethylene terephthalate) catalyzed by ionic liquids[J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(5): 1535–1544.
- [16] Campanelli J R, Cooper G, Kamal M R. Catalyzed hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) melts[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 53(8): 983–991.
- [17] Sammon C, Yarwood J, Everall N. An FT-IR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 67(1): 149–158.
- [18] Sato O, Arai K, Shirai M. 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): 297–301.
- [19] Mandoki. Depolymerization of condensation polymers:US, 4605762[P]. 1986-08-12.
- [20] Carvalho G M, Muniz E C, Rubira A F. Hydrolysis of post-consume poly(ethylene terephthalate) with sulfuric acid and product characterization by WAXD, ¹³C NMR and DSC[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(6): 1326–1332.
- [21] Yoshioka T, Sato T, Okuwaki A. Hydrolysis of waste PET by sulfuric acid at 150 °C for a chemical recycling[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 52(9): 1353–1355.
- [22] Puzstaszeri, Stephen. Method for recovery of terephthalic acid from polyester scrap: US,4355175[P]. 1987-10-19.
- [23] Hosseini S S, Taheri S, Zadhoush A, et al. Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103(4): 2304–2309.
- [24] Rosmaninho M G, Jardim E, Moura F C C, et al. Surface hydrolysis of postconsumer polyethylene terephthalate to produce adsorbents for cationic contaminants[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(6): 5284–5291.
- [25] 张贵昌, 王魁, 杨军. 碱解聚酯废料回收对苯二甲酸和乙二醇[J]. *精细石油化工*, 1992 (3): 57–59.
- [26] 王凤翔, 狄滨英, 景丽洁, 等. 涤纶废丝的综合利用 (): 制取对苯二甲酸和清洗剂[J]. *吉林化工学院学报*, 1992, 9(1): 26–29.
- [27] 刘毅锋, 张娟, 刘林学, 等. 聚酯废料的回收利用[J]. *陕西化工*, 1991 (4): 25–27.
- [28] 张师民. 聚酯的生产及应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997: 288–302.
- [29] Zahedi A R, Rafizadeh M, Ghafarian S R. Unsaturated polyester resin via chemical recycling of off-grade poly(ethylene terephthalate)[J]. *Polymer International*, 2009, 58(9): 1084–1091.
- [30] 项风钰, 周菊兴, 张清江. 涤纶废料合成不饱和聚酯的研究[J]. *热固性树脂*, 1989(3): 18–21.
- [31] 刘廷栋, 刘京, 张林. 回收高分子材料的工艺与配方 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 70–71.
- [32] 朱卫国, 杨英顺. 涤纶废料生产 1730 聚酯绝缘漆[J]. *化学世界*, 1990 (6): 279–280.
- [33] 尤惟中, 刘心琥, 陈天安. 废聚酯饮料瓶裂解制备聚酯清漆[J]. *化学建材*, 1997 (2): 62–63.
- [34] Patel M, Patel J, Sinha V. Glycolized PET waste and castor oil-based polyols for two-pack coating systems[J]. *Polymer International*, 2006, 55(11): 1315–1322.
- [35] 张中显. 废聚酯生产粉末涂料[J]. *合成树脂及塑料*, 1988 (4): 57–60.
- [36] 李新法, 沈百拴, 杨进元. 涤纶废料的综合利用[J]. *现代化工*, 1990 (2): 49–51.
- [37] 徐占林, 贾树勇, 王良, 等. $S_2O_8^{2-}/ZnO$ 催化废聚酯醇解制备对苯二甲酸辛酯[J]. *精细石油化工*, 2007, 24(1): 9–12.
- [38] 唐济美, 杨鑫莉, 陈娟. 废涤纶制取增塑剂 DOTP[J]. *合成纤维*, 1990 (3): 48–52.
- [39] 熊远凡, 刘欣, 任东芳. 用 PET 废料制备 DOTP 新工艺研究[J]. *聚酯工业*, 1997 (3): 20–26.
- [40] Polaczek J, Zielinski J, Machowska Z, et al. Thermal conversion of plastics waste in secondary petroleum-derived bitumens[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 1999, 10(10): 567–569.
- [41] Paszun D, Spychaj T. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate)[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1997, 36(4): 1373–1383.
- [42] 赵瑞琴. 关于废聚酯物回收利用的探讨[J]. *聚酯工业*, 1996 (1): 9–13.

Progress in the Application Research on the Recycling of Waste Poly (ethylene terephthalate)

Wang Hui¹, Li Zengxi¹, Yan Ruiyi^{1, 2}, Zhang Xiangping²

(1. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049;

2. State Key Laboratory of Multiphase Complex System, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract: The discharge amount of waste polyethylene terephthalate (PET), which is hard to decompose readily in nature, has been increasing rapidly in recent years. The recycling of PET is an effective way to solve environmental problems and to realize resource regeneration. This paper reviews the recycling method and current status of monomer preparation, unsaturated polyester, paint coatings and plasticizing agent from waste PET. In addition, the development prospect on waste PET recycling is forecasted.

Key words: poly(ethylene terephthalate); recycling; monomers; unsaturated polyester; paint coatings; plasticizing agent

□ 责任编辑：王大洲