

## Transition metal Mn substitutes polyoxometalates for catalytic alcoholysis of waste PET

Pengtao FANG<sup>1,2</sup>, Bo LIU<sup>2</sup>, Qing ZHOU<sup>2</sup>, Junli XU<sup>2</sup>, Yu DING<sup>2,3</sup>, Changliang JIAN<sup>2,3</sup>, Minglan GE<sup>2,3</sup>, Junying MA<sup>1\*</sup>, Xingmei LÜ<sup>2\*</sup>

1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Henan University of Science and Technology, Luoyang, Henan 471000, China

2. Key Lab of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

3. School of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China

**Abstract:** Poly(ethylene terephthalate) (PET) is a kind of thermoplastic polymer resin and has been widely used in many fields because of its excellent thermodynamics and mechanics performance, such as synthetic fiber, plastic film, food packaging, water and soft-drink bottles and so on. However, with the extensive use of PET materials and their inherently hard-to-degrade characteristics, our environment is facing significant challenges in environmental protection and resource reuse. Therefore, it is very



necessary to carry out research on the recycling of PET. The recycling methods for PET are mainly divided into physical and chemical methods. Since chemical methods can degrade PET into raw materials and then reuse them, these methods have received more and more attention. Alcoholysis is a relatively mild method in chemical methods with the advantages of mild reaction conditions and easy separation of products. In order to achieve rapid and gentle degradation of PET and to obtain high conversion and selectivity, ethylene glycol was chosen as a solvent and polyoxometalate (POM) as catalysts for degradation of waste PET. In this study, a kind of transition-metal-substituted POM  $\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$  with a sandwich structure was synthesized and it was used to catalyst the alcoholysis of poly(ethylene terephthalate) (PET). The effects of reaction time, reaction temperature, and the amount of catalyst on PET degradation were researched, the conditions was optimized. The results showed that PET could be 100% degraded at 190 °C for 80 min under the conditions of catalyst amount was 1.0wt% of PET and mass ratio of PET to ethylene glycol (EG) was 1:4, the yield of bis(hydroxyethyl) terephthalate (BHET) achieved 84.42%. In addition, in order to determine the structure and properties of the degradation products, the degradation products were characterized by NMR, IR, TGA, DSC, HPLC and other instruments. The final experimental results showed that the catalyst can efficiently catalyze the alcoholysis reaction of PET and obtain high-purity BHET products.

**Key words:** waste poly(ethylene terephthalate); catalyst; alcoholysis; polyoxometalate; bis(hydroxyethyl) terephthalate

收稿: 2018-04-16, 修回: 2018-05-16, 网络发表: 2018-06-01, Received: 2018-04-16, Revised: 2018-05-16, Published online: 2018-06-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 21476234; 21776289; 21336002)

作者简介: 方鹏涛(1990-), 男, 河南省安阳市人, 硕士研究生, 有机化学专业; 通讯联系人, 马军营, E-mail: majy379@163.com; 吕兴梅, E-mail: xmlu@ipe.ac.cn.

**引用格式:** 方鹏涛, 刘博, 周清, 等. 过渡金属 Mn 取代多金属氧簇催化醇解废旧 PET. 过程工程学报, 2019, 19(1): 202-208.  
Fang P T, Liu B, Zhou Q, et al. Transition metal Mn substitutes polyoxometalates for catalytic alcoholysis of waste PET (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(1): 202-208, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218178.

# 过渡金属 Mn 取代多金属氧簇催化醇解废旧 PET

方鹏涛<sup>1,2</sup>, 刘博<sup>2</sup>, 周清<sup>2</sup>, 徐俊丽<sup>2</sup>, 丁禹<sup>2,3</sup>, 简昌亮<sup>2,3</sup>, 葛明兰<sup>3</sup>, 马军营<sup>1\*</sup>, 吕兴梅<sup>2\*</sup>

1. 河南科技大学化工与制药学院, 河南 洛阳 471000

2. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190

3. 北京石油化工学院化工系, 北京 102617

**摘要:**合成了一种具有三明治结构的过渡金属 Mn 取代的多金属氧簇(POMs)催化剂  $\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ , 用于催化聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的醇解过程, 对反应温度、反应时间和催化剂量等实验条件进行了优化。结果表明, 在催化剂量为 PET 质量的 1.0%、质量比 PET/EG(乙二醇)为 1:4 及 190 °C 的条件下反应 80 min, PET 降解率可达 100%, 对苯二甲酸乙二醇酯(BHET)的收率达 84.42%。

**关键词:**废旧聚对苯二甲酸乙二醇酯; 催化剂; 醇解; 多金属氧簇; 对苯二甲酸乙二醇酯

中图分类号: Q814.2

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2019)01-0202-07

## 1 前言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种性能优越的热塑性聚合物树脂, 具有优异的化学稳定性和机械强度, 已广泛应用于日常生活中的许多领域, 如合成纤维、绝缘材料、塑料薄膜、水和软饮料瓶、食品外包装等<sup>[1]</sup>。但 PET 材料不易降解, 随着其日益开发和大范围使用, PET 废物越来越多, 对环境保护和资源的再利用带来巨大挑战<sup>[2]</sup>。目前, PET 的回收方法有化学方法和物理方法<sup>[3]</sup>, 其中物理法回收适用于含杂质较少的 PET 材料, 一般是将废旧 PET 进行分离、筛选、清洗、干燥等处理, 在不破坏聚合物结构的前提下熔融后再成型, 再利用过程中普遍存在结晶速率慢、特性粘度低、流动性差、冲击性差等问题, 一般用作纤维材料而不能再次用作食品级包装材料。化学方法是通过一定的化学反应将废旧 PET 在一定条件下降解为原料单体, 可作为生产各种塑料制品或其它材料的原料<sup>[4,5]</sup>, 是废旧 PET 再利用的最理想方法, 也是目前废旧 PET 回收研究的重要方向<sup>[6]</sup>。

目前, PET 的化学回收方法主要有水解法<sup>[7,8]</sup>、热解法、甲醇醇解法<sup>[9]</sup>、乙二醇醇解法<sup>[10-12]</sup>、胺解法/氨解法<sup>[13,14]</sup>等。乙二醇不易挥发, 乙二醇醇解法具有可连续生产、反应条件温和等优势, 醇解产物对苯二甲酸乙二醇酯(BHET)可用于生产 PET、制备各种助剂和不饱和聚合物树脂<sup>[15]</sup>。不同结构和类型的催化剂的醇解效果差异巨大, 目前, PET 醇解催化剂主要有离子液体催化剂、金属盐催化剂和其它类型催化剂 3 类, 金属盐<sup>[11,16]</sup>、尿素<sup>[17]</sup>、固体酸<sup>[18]</sup>、离子液体<sup>[15,19-22]</sup>、相转移催化剂<sup>[23,24]</sup>和纳米材料<sup>[25]</sup>等都可催化 PET 醇解, 但需高温、高压条件, 会腐蚀仪器设备, 醇解反应速率慢, BHET 收率低。过渡金属对许多反应的催化效果较好<sup>[26]</sup>。多金属氧酸盐(POMs)是一类特殊的无机金属氧簇, 具有热化学性质稳

定、结构可设计、高酸性、高氧化还原性和低毒性, 在聚合反应、酯交换反应、酯化反应和烷基化反应<sup>[27-30]</sup>等方面都应用广泛。Geng 等<sup>[31]</sup>将  $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{MO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$  作为催化剂用于 PET 醇解, 效果较好。

本工作设计合成了一种过渡金属锰取代的多金属氧簇催化剂  $\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ , 用于 PET 的醇解反应。该催化剂以 2 个  $[\text{ZnW}_9\text{O}_{34}]^{12-}$  单元组成八面体配位结构作为上下两层, 通过共面的 4 个过渡金属原子连接, 构成了类似于三明治的夹心结构, 在中间区域比单取代的多金属氧簇催化剂有更多的过渡金属活性位点可以参与 PET 的醇解反应, 每个活性位点可单独或多个活性位点协同作用共同催化 PET 的醇解反应, 催化性能更好。通过研究反应时间、温度和催化剂量对降解效果的影响, 确定了最优的催化条件, 通过核磁共振、红外光谱仪、差示扫描量热仪、热重分析仪、高效液相色谱等对催化剂和主要降解产物进行了分析, 确定了其各项性质。

## 2 实验

### 2.1 材料与试剂

PET 颗粒(2.0 mm×2.5 mm×2.7 mm, 中国江苏省京东商业有限公司)用 ZN-02 研磨机(天津市泰斯特仪器有限公司)研磨成 40~60 目(380~250 μm)的粉末, 分子量由凝胶渗透色谱仪分析, 平均数均分子量  $M_n=4.87\times 10^4$  g/mol, 重均分子量  $M_w=8.27\times 10^4$  g/mol。乙二醇(EG)和其它试剂购自国药集团化学试剂有限公司。

### 2.2 实验设备与分析仪器

C-MAG HS7 数显磁力搅拌加热器(德国 IKA 公司), Nicolet 380 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司), AVANCE III HD 600 核磁共振波谱仪(NMR, 瑞士 Bruker 公司), DTG-60H 差热-热重

分析仪(TG-DTG, 日本岛津公司), DSC1 差示扫描量热仪(DSC, 日本岛津公司), PL-GPC 50 凝胶渗透色谱仪(GPC, 美国安捷伦公司), LC-20A 高效液相色谱仪(HPLC, 日本岛津公司)。

## 2.3 实验方法

### 2.3.1 催化剂 $\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ 的制备

$\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$  制备: 称取 12.7 g (0.038 mol)  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶于 35 mL 热水中, 搅拌加热至 80~85 °C, 滴加 14 mol/L 浓硝酸 2 mL (0.035 mol) 直到生成的沉淀完全溶解, 将溶液加热到 90~95 °C (未沸腾), 逐滴加入 0.1 mol/L  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液 100 mL, 加完后继续搅拌反应 1 h, 最终溶液 pH≈7.5, 溶液冷却结晶得  $\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$  针状白色晶体。

$\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$  制备: 称取 23 g (3.9 mmol)  $\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$  溶于 10 mL 去离子水中, 加热至 90 °C, 逐滴加入 1.22 mmol/mL  $\text{MnCl}_2$  去离子水溶液 10 mL, 于 90 °C 反应 2 h, 冷却结晶得棕红色针状晶体  $\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ 。

### 2.3.2 PET 醇解

将 PET 原料、乙二醇和催化剂按比例加入配有温度计、冷凝管和磁子的三口烧瓶中, 油浴加热到指定温度进行 PET 醇解反应。反应结束后将反应液倒入装有去离子水的烧杯中搅拌, 依次分离出未反应的 PET 颗粒、

齐聚物和二聚体, 干燥称重。滤液经浓缩、冷却、结晶、过滤、干燥, 得白色针状单体, 称重。PET 转化率  $R(\%)$ , BHET 选择性  $S(\%)$  和最终收率  $Y(\%)$  由下式计算:

$$R = (W_0 - W_1) / W_0 \times 100\%$$

$$S = n_e / n_p \times 100\%$$

$$Y = SR$$

式中,  $W_0$  为 PET 初始质量,  $W_1$  为未反应的 PET 质量,  $n_e$  为反应所得 BHET 物质的量,  $n_p$  为理论上可得 BHET 物质的量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 催化剂表征

催化剂的红外光谱见图 1, 771, 874 和 922  $\text{cm}^{-1}$  处有 3 个非常明显的峰, 分别为 Mn-O, Zn-O 和 W-O 的特征吸收峰, 与文献<sup>[32]</sup>结果一致。

催化剂的结构稳定性对催化性能有重要影响。对  $\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$  进行热重分析, 结果如图 2 所示。可以看出,  $\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$  的热稳定性良好, 0~300 °C 失重约 12%, 主要是催化剂中的结晶水在高温下损失, 300~650 °C 趋于平稳, 总体失重约 13%。可知  $\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$  的热稳定性优异, 完全满足 PET 醇解反应对温度的要求。

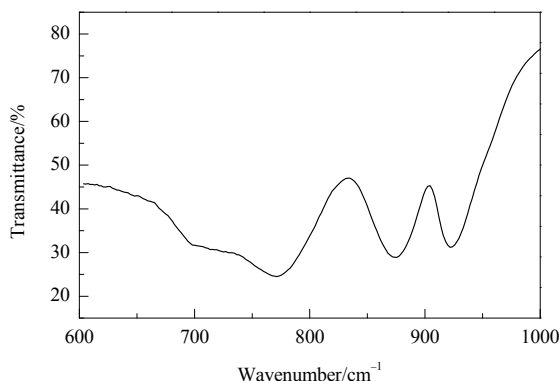


图 1 催化剂  $\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$  的红外光谱  
Fig.1 FT-IR spectrum of  $\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$

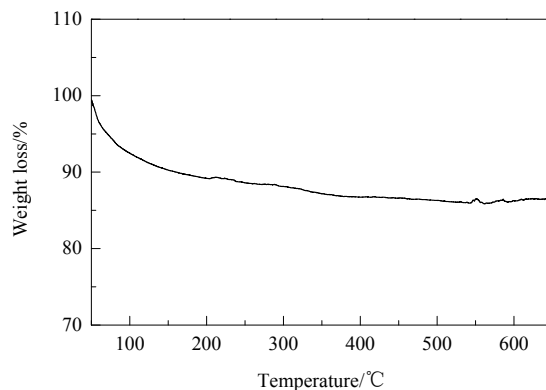


图 2  $\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$  的热重曲线  
Fig.2 TGA curve of  $\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$

表 1 催化剂性能比较

Table 1 Comparison of catalyst properties

Catalyst	PET/g	Mass ratio		Temperature /°C	Time /min	Conversion rate of PET, $R/\%$	Yield of BHET, $Y/\%$	Ref.
		Catalyst/PET/wt%	PET/EG					
$\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$	5.0	1.0	1:4	190	80	100.0	84.4	This work
[Amim][ZnCl <sub>2</sub> ]	5.0	10.0	1:4	175	75	100.0	80.1	[19]
[Dmim][Zn(OAc) <sub>3</sub> ]	3.0	16.7	1:6.7	180	90	100.0	67.1	[20]
Urea	5.0	10.0	1:4	180	180	100.0	77.7	[17]
$\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{MnO}_{39}$	5.0	2.0	1:4	190	30	99.9	78.0	[31]

### 3.2 催化剂性能

表 1 是不同催化剂催化 PET 醇解的反应条件和降

解效果, 在 PET 完全降解且反应条件基本相同的情况下,  $\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$  用量最少, 仅为 PET

初始质量的 1.0%，是尿素和 $[\text{Amim}][\text{ZnCl}_3]$ 的 1/10，而醇解产物 BHET 的收率最高，为 84.4%。可知在相对温和的条件下， $\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ 可高效催化 PET 醇解反应，且用量较少，可减少 PET 降解成本，提高 BHET 质量，为工业化应用提供便利。

### 3.3 实验参数优化

#### 3.3.1 催化剂量对醇解反应的影响

催化剂量对 PET 醇解效果的影响如图 3 所示。在 5.0 g PET, 20.0 g EG 及 190 °C 下常压反应 80 min 的实验条件下，不加催化剂时 PET 基本不降解；加入催化剂后，PET 转化率和 BHET 收率都迅速增大，远高于不加催化剂时。催化剂量增加到 0.05 g, PET 转化率达 100%，而 BHET 收率达 84.42%。催化剂量增加到 0.075 g 时，PET 的转化率和 BHET 收率都没有明显升高，所以最佳催化剂量为 0.05 g (PET 质量的 1.0%)。

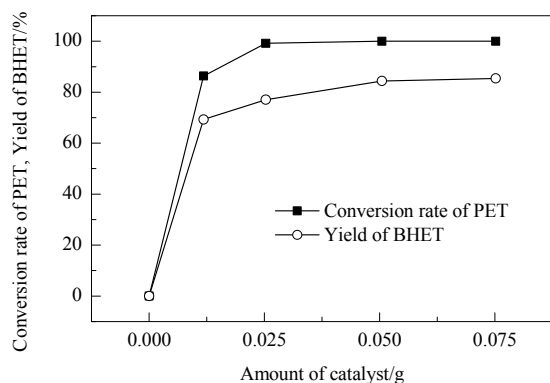


图3 催化剂量对 PET 醇解反应的影响

Fig.3 Effect of catalyst amount on PET alcoholysis

#### 3.3.2 反应时间对醇解反应的影响

在 5.0 g PET, 20.0 g EG, 催化剂量 0.05 g, 190 °C，常压条件下，研究了反应时间对 PET 转化率和 BHET 收率的影响，结果如图 4 所示。随反应时间增加，PET 转化率和 BHET 收率都急剧增加，反应时间为 80 min 时，PET 完全降解且 BHET 收率达最大值 84.4%，至 90 min 时二者均没有明显提高。PET 醇解反应速率有明显差别，即醇解过程存在着不同的反应阶段，0~30 min 是快速反应阶段，PET 大分子开始快速降解为 PET 长链；30~70 min 是慢速反应阶段，PET 长链继续降解为 PET 短链和单体等物质；70~90 min 主要是短链分子继续降解为 BHET 单体。所以，在实验条件下，最佳反应时间为 80 min。

#### 3.3.3 反应温度对醇解反应的影响

在 5.0 g PET, 20.0 g EG, 催化剂量 0.05 g, 常压反应 80 min 的条件下，温度对 PET 醇解反应的影响如图

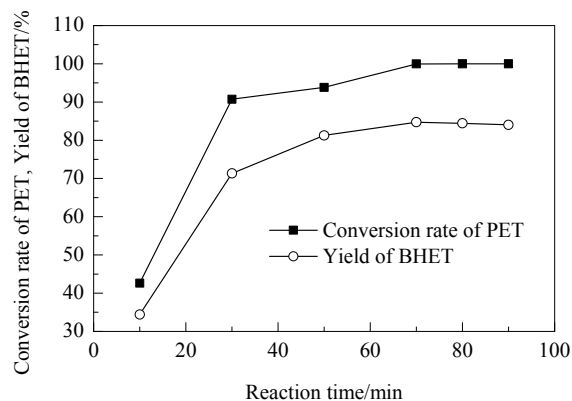


图4 反应时间对 PET 醇解反应的影响

Fig.4 Effect of reaction time on PET alcoholysis

5 所示。从图可以看出，随温度升高，PET 转化率和 BHET 收率都迅速增加，PET 转化率尤为突出。150 °C 下反应 80 min, PET 转化率仅为 1.99%，BHET 收率仅为 7.00%；160 °C 时二者分别达到 23.49% 和 71.86%，表明此时 PET 已降解，且大部分都可降解为 BHET 单体，表明催化剂  $\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$  在低温下就具有优异的催化性能和单体选择性。继续升温至 190 °C，PET 转化率达 100%，BHET 收率为 84.42%。190 °C 为最佳反应温度。

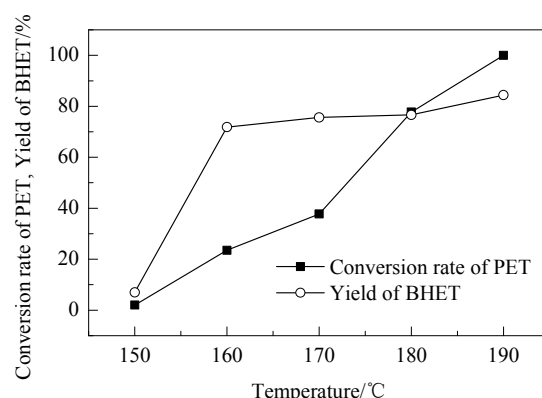


图5 反应温度对 PET 醇解反应的影响

Fig.5 Effect of reaction temperature on PET alcoholysis

### 3.4 降解主产物分析

#### 3.4.1 红外光谱表征

主产物 BHET 的红外光谱如图 6 所示。3302 和 1129  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰分别是 O-H 和 C-O 的特征伸缩振动峰，证明有羟基存在；2955, 2880 和 1457  $\text{cm}^{-1}$  处是亚甲基的 C-H 伸缩振动和弯曲振动，证明有亚甲基- $\text{CH}_2$ -存在；1721 和 1129  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰为 C=O 和 C-O 的伸缩振动，表明有酯官能团存在；1504, 1457 和 1374  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰对应苯环中 C=C 的伸缩振动和面内弯曲振动，表明有苯环存在。

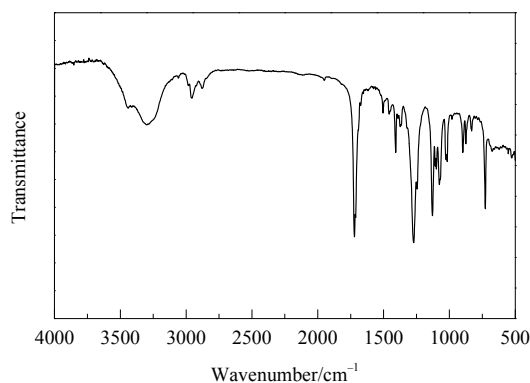


图 6 主产物 BHET 的红外光谱

Fig.6 FT-IR spectrum of main product BHET

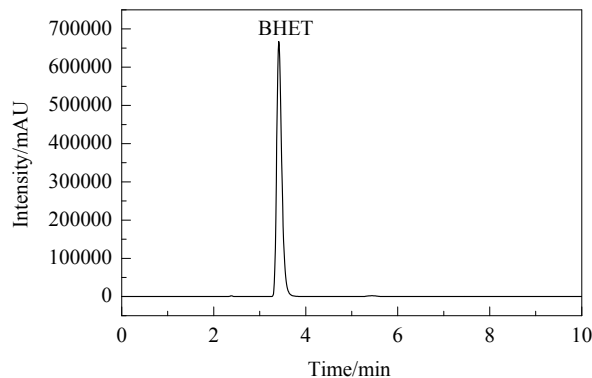
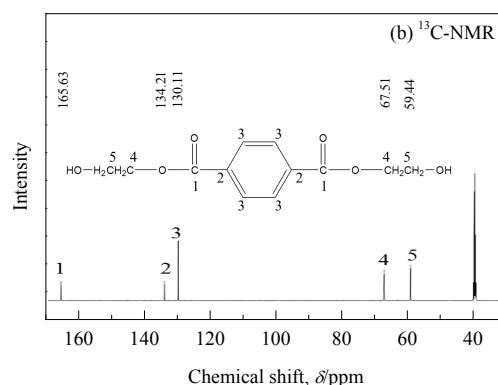
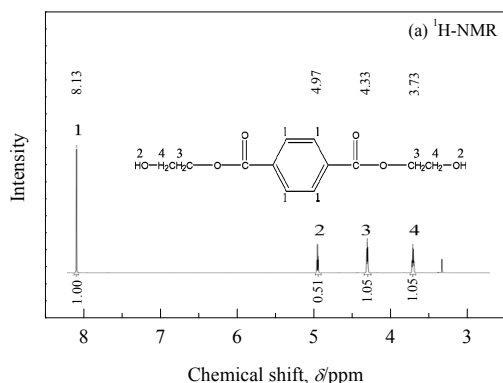


图 7 主产物 BHET 的高效液相色谱

Fig.7 HPLC spectrum of the main product BHET

图 8 主产物 BHET 的  $^1\text{H}$ -NMR 谱和  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱Fig.8  $^1\text{H}$ -NMR and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of main product BHET

### 3.4.2 高效液相色谱分析

为确定主产物 BHET 的纯度,对其进行高效液相色谱分析,结果如图 7 和表 2 所示。图 7 中,主峰为主产物 BHET,根据峰面积计算可得 BHET 纯度为 99.08%,表明  $\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$  可高效催化 PET 的醇解反应,且可得到高纯度 BHET 产品。从表 2 可知,除主产物 BHET 外,有微量杂质或低聚物存在。

表 2 主产物 BHET 的保留时间和峰面积

Table 2 Retention time and peak area of main product BHET

Peak No.	Retention time/min	Peak area	Intensity/mAU	Area/%
1	2.385	10129	2139	0.194
2	2.556	2812	340	0.054
3	3.416	5173895	667189	99.082
4	4.877	2466	265	0.047
5	5.438	31336	2204	0.600
6	6.526	1209	110	0.023

### 3.4.3 核磁分析

为进一步确定主产物的结构,对其进行了 NMR 表征, $^1\text{H}$  谱和  $^{13}\text{C}$  谱如图 8 所示。图 8(a)主产物的  $^1\text{H}$ -NMR 谱中, $\delta=8.13$  ppm 处是苯环上 4 个芳香族质子的特征吸收峰, $\delta=4.33$  和 3.73 ppm 处分别是 1 个三重峰和 1 个四重峰,分别对应  $\text{COO}-\text{CH}_2-$  和  $\text{CH}_2-\text{OH}$  上的亚甲基

质子峰; $\delta=4.97$  ppm 处的三重峰是羟基质子的特征峰。图 8(b)  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱中, $\delta=165.63$  ppm 处是与苯环相连的  $\text{C}=\text{O}$  双键的特征峰, $\delta=134.21$  ppm 处是苯环上与  $\text{C}=\text{O}$  双键直接相连的  $\text{PhC}-\text{CO}$  的吸收峰, $\delta=130.11$  ppm 处是苯环上未被取代的 4 个苯环碳的特征峰, $\delta=67.51$  ppm 处是  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  的吸收峰, $\delta=59.44$  ppm 处是与羟基直接相连的  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  的吸收峰。核磁图谱可证明 PET 醇解的主产物为 BHET,且没有杂峰,表明产物 BHET 的纯度很高。

### 3.4.4 热力学测试

图 9 是 PET 原料、主产物 BHET 和低聚物的热重曲线。如图所示,PET 原料在约 350  $^{\circ}\text{C}$  开始失重,即 PET 在该温度下开始分解,350~450  $^{\circ}\text{C}$  时 PET 的热分解率接近 80%。整个升温过程中,BHET 和低聚物都有 2 次失重过程,第 1 次失重在 BHET 和低聚物热分解阶段,分别始于约 210 和 230  $^{\circ}\text{C}$ ,第 2 次失重基本都从约 350  $^{\circ}\text{C}$  开始,与 PET 原料的热分解温度一致,表明 BHET 和低聚物在升温过程中可能发生了聚合反应进而生成 PET,之后在 PET 分解温度下同时失重<sup>[33]</sup>。

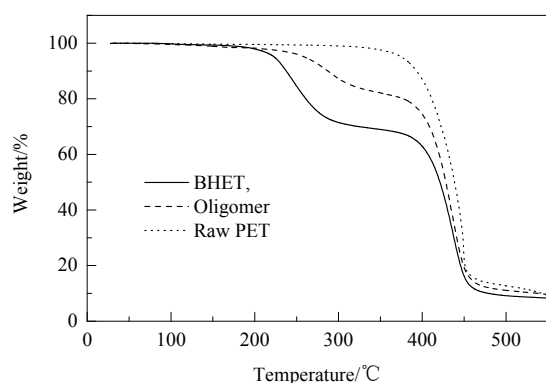


图9 主产物BHET、低聚物和PET原料的热重曲线  
Fig.9 TGA curves of main product BHET, oligomer and raw PET

图10是PET原料、主产物BHET和低聚物的DSC曲线。主产物BHET在110.3℃有1个尖锐的吸热峰,与BHET的熔点(110℃)基本一致,证明PET醇解后的主产物为BHET单体。低聚物在约170.3℃有2个熔融双峰,可能是在升温过程中形成了不稳定的晶体结构,其中较低温度的吸热峰可能是升温过程中副产物形成了不稳定的晶体融化所致,而较高温度的吸热峰可能是不稳定晶体在继续升温过程中再次融化的熔融峰。PET原料在约235.2℃处也存在熔融双峰,与其熔点相关,原因可能是升温过程中PET晶体融化、结晶、再融化,最终导致出现双峰<sup>[34]</sup>。

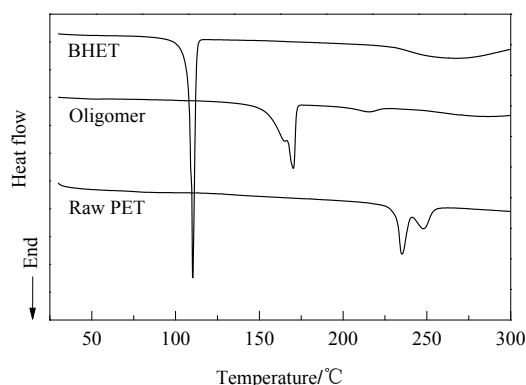


图10 主产物BHET、低聚物和PET原料的DSC曲线  
Fig.10 DSC curves of main product BHET, oligomer and raw PET

## 4 结论

开发了一种新型 Mn 取代多金属氧簇催化剂  $\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$  用于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)醇解反应,对实验参数进行了优化,分析了主降解产物对苯二甲酸乙二醇酯(BHET)的结构和纯度,得

到以下结论:

(1)  $\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$  可高效降解 PET, 5.0 g PET 加入 20.0 g 乙二醇中,在催化剂量为 PET 的 1.0wt%、反应温度 190℃、常压条件下, PET 可在 80 min 内完全降解,主产物 BHET 的收率可达 84.42%,表明催化剂  $\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$  对 PET 醇解反应的催化性能优异。

(2) PET 醇解过程大致存在 3 个阶段:第一阶段为反应前期(0~30 min),主要是 PET 大分子快速降解为 PET 长链分子,反应速率较快;第二阶段为反应中期(30~70 min),主要是 PET 长链分子降解为 PET 短链分子,反应速率比第一阶段较慢;第三阶段为反应后期(70~90 min),PET 短链分子继续降解为 BHET 单体,是快速反应阶段。

(3)  $\text{Na}_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$  催化 PET 降解的主产物为 BHET 且纯度达 99.08%。

## 参考文献

- [1] Sorrentino L, Di Maio E, Iannace S. Poly(ethylene terephthalate) foams: correlation between the polymer properties and the foaming process [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116(1): 27–35.
- [2] Sharma V, Parashar P, Srivastava P, et al. Recycling of waste pet-bottles using dimethyl sulfoxide and hydrotalcite catalyst [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(3): 1513–1519.
- [3] Liu F S, Cui X, Yu S T, et al. Hydrolysis reaction of poly(ethylene terephthalate) using ionic liquids as solvent and catalyst [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(6): 3561–3565.
- [4] George N, Kurian T. Recent developments in the chemical recycling of postconsumer poly(ethylene terephthalate) waste [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(37): 14185–14198.
- [5] Jamdar V, Kathalewar M, Dubey K A, et al. Recycling of PET wastes using electron beam radiations and preparation of polyurethane coatings using recycled material [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 107: 54–63.
- [6] Liu F, Chen J Y, Li Z L, et al. Alcoholysis of poly(ethylene terephthalate) to produce dioctyl terephthalate with sub- and super-critical isooctyl alcohol [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 99: 16–22.
- [7] Campanelli J R, Kamal M R, Cooper D G. A kinetic-study of the hydrolytic degradation of polyethylene terephthalate at high-temperatures [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 48(3): 443–451.
- [8] Grause G, Kaminsky W, Fahrback G. Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) in a fluidised bed reactor [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 85(1): 571–575.
- [9] Kurokawa H, Ohshima M, Sugiyama K, et al. Methanolysis of polyethylene terephthalate (PET) in the presence of aluminium tiisopropoxide catalyst to form dimethyl terephthalate and ethylene glycol [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 79(3): 529–533.
- [10] Rusen E, Mocanu A, Rizea F, et al. Poly(ethylene terephthalate) recycled from post-consumer soft-drinks bottles: I. poly(ethylene

- terephthalate) depolymerization by glycolysis process [J]. *Material Plast*, 2013, 50(2): 130–133.
- [11] Chen F F, Wang G H, Shi C, et al. Kinetics of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) under microwave irradiation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(4): 2809–2815.
- [12] Wang H, Li Z X, Liu Y Q, et al. Degradation of poly(ethylene terephthalate) using ionic liquids [J]. *Green Chemistry*, 2009, 11(10): 1568–1575.
- [13] Mittal A, Soni R K, Dutt K, et al. Scanning electron microscopic study of hazardous waste flakes of polyethylene terephthalate (PET) by aminolysis and ammonolysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1/3): 390–396.
- [14] Shukla S R, Harad A M. Aminolysis of polyethylene terephthalate waste [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(8): 1850–1854.
- [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] Lopez-Fonseca R, Duque-Ingunza I, De Rivas B, et al. Kinetics of catalytic glycolysis of pet wastes with sodium carbonate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(1): 312–320.
- [17] Wang Q, Yao X Q, Tang S F, et al. Urea as an efficient and reusable catalyst for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes and the role of hydrogen bond in this process [J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(9): 2559–2566.
- [18] Zhu M L, Li S, Li Z X, et al. Investigation of solid catalysts for glycolysis of polyethylene terephthalate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 185: 168–177.
- [19] Wang Q, Lu X, Zhou X, et al. 1-Allyl-3-methylimidazolium halometallate ionic liquids as efficient catalysts for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(6): 3574–3581.
- [20] Zhou X, Lu X, Wang Q, et al. Effective catalysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) degradation by metallic acetate ionic liquids [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2012, 84(3): 789–801.
- [21] Yue Q F, Yang H G, Zhang M L, et al. Metal-containing ionic liquids: highly effective catalysts for degradation of poly(ethylene terephthalate) [J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 2014: 1–6.
- [22] Yue Q, Xiao L, Zhang M, et al. The glycolysis of poly(ethylene terephthalate) waste: Lewis acidic ionic liquids as high efficient catalysts [J]. *Polymers*, 2013, 5(4): 1258–1271.
- [23] Paliwal N R, Mungray A K. Ultrasound assisted alkaline hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) in presence of phase transfer catalyst [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(10): 2094–2101.
- [24] Zhang L, Gao J, Zou J, et al. Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) waste bottles in the presence of dual functional phase transfer catalysts [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(4): 2790–2795.
- [25] Bartolome L, Imran M, Lee K G, et al. Superparamagnetic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles as an easily recoverable catalyst for the chemical recycling of PET [J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(1): 279–286.
- [26] Zhu M, Li Z, Wang Q, et al. Characterization of solid acid catalysts and their reactivity in the glycolysis of poly(ethylene terephthalate) [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(36): 11659–11666.
- [27] Aouissi A, Al-Deyab S S, Al-Shahri H. The cationic ring-opening polymerization of tetrahydrofuran with 12-tungstophosphoric acid [J]. *Molecules*, 2010, 15(3): 1398–1407.
- [28] Vu T H T, Au H T, Nguyen T M T, et al. Esterification of 2-keto-L-gulonic acid catalyzed by a solid heteropoly acid [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(3): 699–705.
- [29] Mokbel H, Xiao P, Simonnet-Jégat C, et al. Iodonium-polyoxometalate and thianthrenium-polyoxometalate as new one-component UV photoinitiators for radical and cationic polymerization [J]. *Journal of Applied Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2015, 53(8): 981–989.
- [30] Wang X H, Li F, Chen Y G. Polyoxometalates supporting cyclopentadienylzirconium  $\text{CPZrXW}_{11}\text{O}_{39}^{n-}$ : a new kind of olefin polymerization catalyst [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2005, 8(1): 70–71.
- [31] Geng Y R, Dong T, Fang P T, et al. Fast and effective glycolysis of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by polyoxometalate [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 117: 30–36.
- [32] Shi L X, Zhang X W, Wu C D. The synergistic effect of  $[\text{WZn}(\text{VO})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$  cores and peripheral metal sites in catalytic oxidative cyclization of acetylacetone [J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40(4): 779–781.
- [33] Imran M, Kim D H, Al-Masry W A, et al. Manganese-, cobalt-, and zinc-based mixed-oxide spinels as novel catalysts for the chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) via glycolysis [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(4): 904–915.
- [34] Qiu G, Huang Z X, Tang Z L. Simulation of the dual melting endotherms of PET [J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 1998, 14: 9–14.