

# 响应面法优化废旧 PET 一锅法解聚工艺的研究

康菡子,袁璐璇,王彦博,蒋文伟\*  
(四川大学化学工程学院,四川 成都 610207)

**摘要:**以对苯二甲酸二甲酯(DMT)产率为指标,通过单因素实验和响应面法对一锅法解聚废旧 PET 工艺进行优化。结果表明,解聚温度、乙二醇(EG)摩尔分数和酯交换时间 3 个因素对 DMT 产率的影响显著,最佳解聚工艺条件为:以二水乙酸锌、乙酸钾和十二水磷酸三钠为解聚催化剂,NaOH 为酯交换的催化剂,PET 解聚温度为 230℃,n(EG):n(PET)为 5.08,解聚时间为 4 h,n(甲醇):n(PET)为 80,酯交换时间为 6 h,酯交换温度为 75℃,此时,DMT 产率为 84.39%。在优化条件下再次进行实验,得到 DMT 产率为 83.72%,与模型预测值接近。

**关键词:**废旧 PET;一锅法;解聚;DMT;响应面法

中图分类号:O633.14

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)08-0177-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.08.035

## Optimization on one-pot depolymerization process for waste PET by using response surface methodology

KANG Han-zi, YUAN Lu-xuan, WANG Yan-bo, JIANG Wen-wei\*

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610207, China)

**Abstract:** Taking the yield of dimethyl terephthalate (DMT) as an indicator, the one-pot method for depolymerizing waste polyethylene terephthalate (PET) is optimized through single factor experiment and response surface methodology. The results show that depolymerization temperature, ethylene glycol (EG) dosage and transesterification time have significant effects on the yield of DMT. The optimum process conditions are obtained as follows:  $2\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Zn}(\text{OAc})_2$ , KOAc and  $12\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Na}_3\text{PO}_4$  are used as catalyst for polymerization, NaOH is used as the catalyst for transesterification, PET depolymerization temperature remains at 230℃, the molar ratio of EG/PET is 5.08, depolymerization performs for 4 h, the molar ratio of methanol/PET is 80, transesterification lasts for 6 h, and transesterification temperature is at 75℃. Under the optimal conditions, the yield of DMT can reach 84.39%. The experiments are performed again under optimized conditions, and the yield of DMT reaches 83.72%, which approaches to the predicted value of the model.

**Key words:** waste PET; one-pot; depolymerization; DMT; response surface methodology

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET,简称聚酯)是一种多功能塑料材料。PET 由于成本低廉且具有优异的抗拉强度、耐化学性、透明度、加工性和热稳定性,因此广泛应用于纤维、包装、容器、建筑材料等领域<sup>[1]</sup>。各种用途使得 PET 被广泛使用,进而产生了大量废旧 PET<sup>[2]</sup>。目前,废旧 PET 的回收方法主要有物理回收<sup>[3]</sup>和化学回收<sup>[4]</sup>。化学回收主要包括水解<sup>[5]</sup>、胺解<sup>[6]</sup>、氨解和醇解。与物理回收法相比,化学回收法得到的产品可用来制造高附加值产品,是目前研究较多的方法<sup>[7-9]</sup>。醇解法应用最为广泛的是甲醇解法和乙二醇解法<sup>[10]</sup>。用甲醇可将废旧 PET 转化为对苯二甲酸二甲酯(DMT)和乙二醇,产物选择性较高,DMT 和其水解制得的对苯二甲酸(PTA)可作为 PET 缩聚的原料,但甲醇解法需要在

高温、高压的条件下进行,经济成本较高<sup>[11-13]</sup>。乙二醇可在常压下将废旧 PET 转化为对苯二甲酸乙二醇酯(BHET),成本低但产物选择性较低<sup>[14-16]</sup>。笔者通过废旧 PET 一锅法解聚得到 DMT,通过对 DMT 产率的分析,探讨了乙二醇解聚温度、乙二醇摩尔分数、PET 解聚时间、酯交换时间对产率的影响。利用单因素实验筛选出乙二醇解聚温度、乙二醇用量和酯交换时间为主要因素,进而通过三因素三水平的响应面分析优化废旧 PET 一锅法解聚工艺<sup>[17-20]</sup>。

## 1 材料试剂与仪器

### 1.1 主要原料

废旧聚酯(PET),绍兴森栋化纤有限公司生产;

收稿日期:2020-09-21;修回日期:2021-06-03

作者简介:康菡子(1996-),女,硕士研究生,研究方向为精细有机合成,zhaoh2019@126.com;蒋文伟(1968-),男,博士,教授,研究方向为精细有机合成,通讯联系人,jiangwenwei@scu.edu.cn。

乙二醇、十二水·磷酸三钠、二水·乙酸锌、乙酸钾、氢氧化钠(NaOH),分析纯,成都科隆化学品有限公司生产;甲醇,分析纯,上海泰坦科技股份有限公司生产。

## 1.2 仪器与设备

高压反应釜,山东威海自控反应釜有限公司生产;傅里叶红外光谱仪(FT-IR),Nicolet 6700 型,美国赛默飞生产。

## 2 实验方法

### 2.1 废旧 PET 一锅法解聚的工艺优化

称取 48 g PET 颗粒和一定量的乙二醇,使  $n(\text{EG}):n(\text{PET})$  分别为 2、4、6、8、10,以质量分数 0.5%(占 PET 质量)的二水·乙酸锌作为解聚的催化剂,质量分数 15%(占二水·乙酸锌质量)的乙酸钾和质量分数 5%(占二水·乙酸锌质量)的十二水·磷酸三钠为解聚的助催化剂,加入反应釜中,分别在 170、180、190、200、210、220、230℃ 下反应 1、2、3、4、5 h。解聚结束后冷却至 40℃ 左右,加入 800 mL 甲醇,以质量分数 0.3%(占 PET 质量)的 NaOH 为酯交换的催化剂,在 75℃ 下反应 2、3、4、5、6 h,反应结束后,将混合物在 0℃ 左右静置 12 h,过滤得到 DMT。

### 2.2 测试与表征

利用傅里叶红外光谱仪对样品的功能基团进行表征,波数范围为 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ,采用溴化钾压片制样。

## 3 结果与分析

### 3.1 反应条件对 DMT 产率的影响

#### 3.1.1 乙二醇解聚温度对 DMT 产率的影响

控制 EG 与 PET 摩尔比为 4,解聚 4 h,甲醇与 PET 摩尔比为 80,在 75℃ 下酯交换 5 h,在不同的温度下解聚 PET,得到的 DMT 产率,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,温度在 PET 解聚中起着极其重要的作用。解聚温度从 170℃ 上升到 200℃ 时,DMT

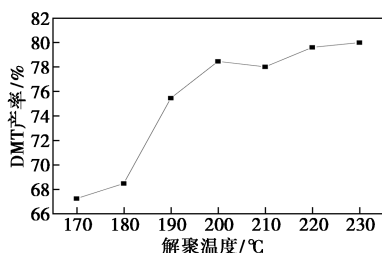


图 1 乙二醇解聚温度对 DMT 产率的影响

产率从 67.26% 上升到 78.47%。当解聚温度低于 180℃ 时,反应较为缓慢。随着解聚温度的增加,DMT 产率先快速增加,约 200℃ 后缓慢增加。这是由于解聚温度越高,PET 越易溶胀在乙二醇中,越有利于反应的进行。

#### 3.1.2 乙二醇摩尔分数对 DMT 产率的影响

控制解聚温度为 200℃,解聚 4 h,甲醇与 PET 摩尔比为 80,在 75℃ 下酯交换 5 h,在不同摩尔分数的乙二醇下解聚 PET,得到的 DMT 产率如图 2 所示。由图 2 中可以看出,当乙二醇的物质的量为 PET 的 2 倍时,DMT 产率较低,仅为 50%。乙二醇摩尔分数的增加会促进解聚反应的进行,当乙二醇物质的量为 PET 的 4 倍时,DMT 产率达到 78.47%,而后趋于稳定。这是由于乙二醇过多会发生自聚,生成二甘醇,不利于解聚反应的进行。

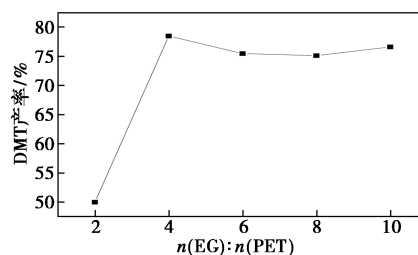


图 2 乙二醇摩尔分数对 DMT 产率的影响

#### 3.1.3 PET 解聚时间对 DMT 产率的影响

控制 EG 与 PET 摩尔比为 4、解聚温度为 200℃、甲醇与 PET 摩尔比为 80,在 75℃ 下酯交换 5 h,不同的醇解时间下得到的 DMT 产率如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着解聚时间的增加,DMT 产率逐渐增加,在 4 h 后变化趋于平缓,维持在 80% 左右。这是由于随着解聚时间的增加,解聚反应已达到平衡,继续增加解聚时间对 DMT 产率影响较小。

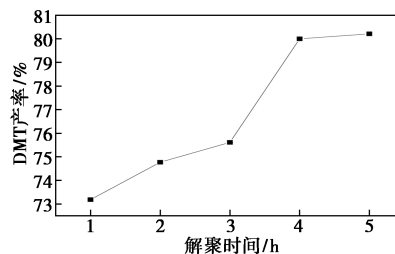


图 3 PET 解聚时间对 DMT 产率的影响

#### 3.1.4 酯交换时间对 DMT 产率的影响

控制 EG 与 PET 摩尔比为 4、甲醇与 PET 摩尔比为 80、酯交换温度为 75℃,在 200℃ 下解聚 4 h,不同的酯交换时间下得到的 DMT 产率如图 4 所示。

由图4可以看出,酯交换时间从2 h上升到6 h时,DMT产率从65.78%上升到79.34%,DMT产率随着酯交换时间的增加而增加。

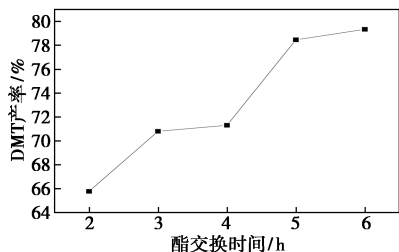


图4 酯交换时间对DMT产率的影响

### 3.2 DMT的FT-IR分析

DMT的红外光谱图如图5所示。

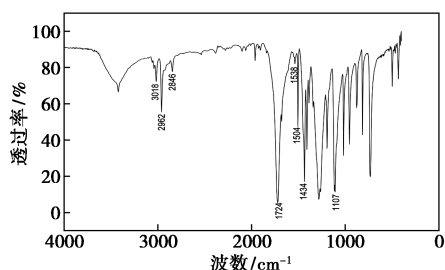


图5 DMT的FT-IR图谱

由图5中可以看出,在 $2962\text{ cm}^{-1}$ 和 $2846\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰对应甲基C—H的伸缩振动,表明了甲基结构的存在;在 $3018\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰对应苯环的C—H伸缩振动;在 $1724\text{ cm}^{-1}$ 和 $1107\text{ cm}^{-1}$ 处出现的强吸收峰分别对应C=O和C—O的伸缩振动,表明酯基结构的存在;在 $1538$ 、 $1504\text{ cm}^{-1}$ 和 $1434\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰对应苯环的C=C伸缩振动。通过FT-IR和GC-MS综合分析,证明了废旧PET一锅法解聚制得纯度达99.8%的DMT。

### 3.3 响应面分析法对PET解聚工艺的优化

在综合分析单因素实验结果的基础上,以DMT产率为响应值,解聚温度、乙二醇与PET摩尔比和酯交换时间3个影响DMT产率的主要因素为考察因素,运用Box-Behnken实验设计原理进行三因素三水平的响应面分析,设计因素与水平的选取如表1所示。具体的实验方案与结果如表2所示。

表1 因素与水平取值表

编码值	解聚温度 (A)/°C	$n(\text{EG}) : n(\text{PET})$ (B)	酯交换时间 (C)/h
水平 -1	170	2	2
0	200	4	4
1	230	6	6

表2 组合实验设计及结果

编号	因素			R/%
	A	B	C	
1	0	1	-1	63.37
2	0	1	1	75.51
3	0	0	0	71.31
4	0	0	0	72.51
5	1	1	0	74.60
6	1	0	1	80.17
7	-1	1	0	60.27
8	0	-1	-1	40.17
9	-1	-1	0	45.26
10	1	0	-1	70.28
11	0	0	0	70.37
12	1	-1	0	49.16
13	0	0	0	70.18
14	0	0	0	69.85
15	-1	0	-1	61.41
16	-1	0	1	67.58
17	0	-1	1	51.14

运用Design-Expert软件对实验结果进行二次拟合,结果如表3所示,得到二次拟合回归方程:

$$R = 70.84 + 4.96A + 11.00B + 4.90C + 2.61AB + 0.93AC + 0.29BC - 0.60A^2 - 12.92B^2 - 0.38C^2$$

表3 回归方程的方差分析

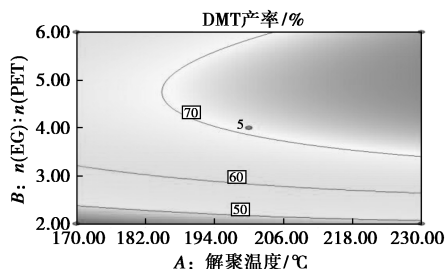
项目	平方和 (SS)	自由度 (DF)	均方 (MS)	F	P
模型	2103.04	9	233.67	88.42	<0.0001
A	196.91	1	196.91	74.51	<0.0001
B	968.44	1	968.44	366.44	<0.0001
C	191.79	1	191.79	72.57	<0.0001
AB	27.20	1	27.20	10.29	0.0149
AC	3.46	1	3.46	1.31	0.2902
BC	0.34	1	0.34	0.13	0.7296
A <sup>2</sup>	1.54	1	1.54	0.58	0.4704
B <sup>2</sup>	702.52	1	702.52	265.82	<0.0001
C <sup>2</sup>	0.61	1	0.61	0.23	0.6465
残差	18.50	7	2.64		
失拟	13.85	3	4.62	3.98	0.1078
纯误差	4.65	4	1.16		
总变异	2121.54	16			

注:  $0.01 < P < 0.05$ , 差异显著;  $P < 0.01$ , 差异极显著。

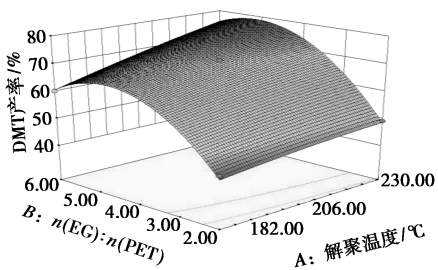
由表3可以看出,方程的 $P < 0.0001$ ,表明模型

拟合非常显著,模型的失拟项为 0.107 8,表明响应值的失拟不显著,模型能较好地反映出自变量与响应值之间的关系。回归方程的多重相关系数  $R^2$  为 0.991 3,说明该条件下的 DMT 产率与通过回归方程的计算值非常接近,可以利用该方程对 DMT 产率进行预测。 $B$  的一次项和二次项的  $P$  值均  $< 0.000 1$ ,说明乙二醇的摩尔分数 ( $B$ ) 对 DMT 产率的影响极其显著。综合来说,乙二醇的摩尔分数 ( $B$ ) 是影响 DMT 产率的主要因素,这与前文的单因素实验结果一致。

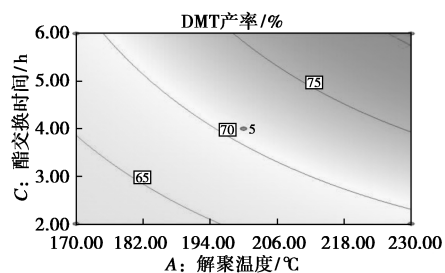
响应面可以更直观地看出解聚温度、EG/PET、酯交换时间对 DMT 产率的影响,响应面优化 DMT 产率的平面等高线图和立体响应面图如图 6 所示。



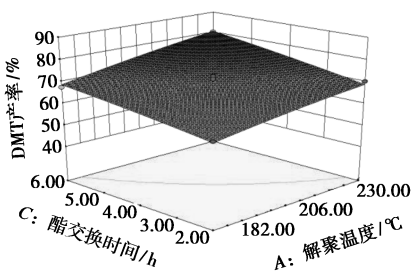
(a) AB 等高线图



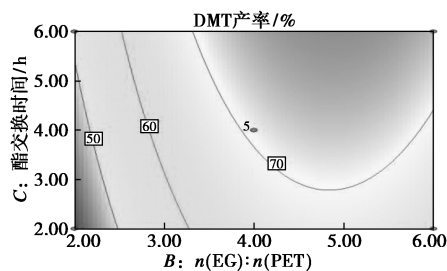
(b) AB 响应面图



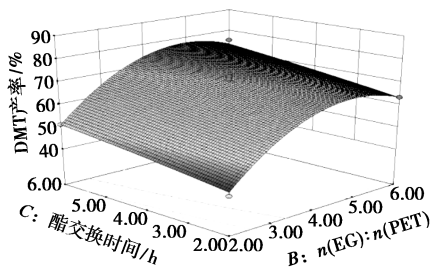
(c) AC 等高线图



(d) AC 响应面图



(e) BC 等高线图



(f) BC 响应面图

图 6 响应面优化 DMT 产率的平面等高线图和立体响应面图

从图 6 中可以看出,  $B$  (EG/PET 物质的量比) 的曲线走势更为陡峭,随着数值的增加,响应面变化较大,因此  $B$  (EG/PET 物质的量比) 对 DMT 产率影响较大,这与方差数据分析一致。

经过响应面分析及回归模型的预测,废旧 PET 一锅法解聚的最佳工艺为:解聚温度为 230℃、 $n(\text{EG}) : n(\text{PET})$  为 5.08、酯交换时间为 6 h,此条件下模型预测 DMT 产率为 84.39%。对以上模拟的最优条件进行验证,最终得到的 DMT 产率为 83.72%,与预测值接近,说明采用此模型是可靠的。

#### 4 结论

以废旧 PET 聚酯一锅法解聚得到 DMT 是可行的,且制得的 DMT 纯度达 99.8%。该方法避免了甲醇解高温高压的解聚环境,不仅降低了废旧 PET 解聚的生产成本,而且为聚酯的再生提供了廉价的原料。通过响应面法优化得到废旧 PET 一锅法解聚的最佳工艺条件:解聚温度为 230℃、 $n(\text{EG}) : n(\text{PET})$  为 5.08、解聚时间为 4 h、 $n(\text{甲醇}) : n(\text{PET})$  为 80、酯交换时间为 6 h、酯交换温度为 75℃,此时,DMT 产率为 83.72%。

#### 参考文献

[1] Atta A M, El-Kafrawy A F, Aly M H, et al. New epoxy resins based on recycled poly (ethylene terephthalate) as organic coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 58(1): 13-22.  
 [2] Colomines G, Lee A V D, Robin J J, et al. Study of the crystallinity

- of polyesters derived from the glycolysis of PET[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2006, 207(16): 1461-1473.
- [3] Altun S, Ulcay Y. Improvement of waste recycling in PET fiber production[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2004, 12(4): 231-237.
- [4] Raheem A B, Noor Z Z, Hassan A, *et al.* Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 225: 1052-1064.
- [5] Valh J V, Vončina B, Lobnik A, *et al.* Conversion of polyethylene terephthalate to high-quality terephthalic acid by hydrothermal hydrolysis: The study of process parameters[J]. *Textile Research Journal*, 2020, 90(13-14): 1446-1461.
- [6] Tan J P K, Tan J, Park N, *et al.* Upcycling poly(ethylene terephthalate) refuse to advanced therapeutics for the treatment of nosocomial and mycobacterial infections [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(20): 7878-7885.
- [7] Achilias D S, Karayannidis G P. The chemical recycling of PET in the framework of sustainable development[J]. *Water, Air and Soil Pollution; Focus*, 2004, 4(4-5): 385-396.
- [8] Grause G, Handa T, Kameda T, *et al.* Effect of temperature management on the hydrolytic degradation of PET in a calcium oxide filled tube reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(2): 523-528.
- [9] Yue Q F, Wang C X, Zhang L N, *et al.* Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) using basic ionic liquids as catalysts[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(4): 399-403.
- [10] Imran M, Kim B K, Han M, *et al.* Sub- and supercritical glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) into the monomer bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET)[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(9): 1686-1693.
- [11] Siddiqui M N, Redhwi H H, Achilias D S. Recycling of poly(ethylene terephthalate) waste through methanolic pyrolysis in a microwave reactor[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 98: 214-220.
- [12] Liu Q, Li R, Fang T. Investigating and modeling PET methanolysis under supercritical conditions by response surface methodology approach[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 270: 535-541.
- [13] Pudack C, Stepanski M, Faessler P. PET recycling-contributions of crystallization to sustainability [J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 2020, 92(4): 452-458.
- [14] L K, F F, Kovácsik D E A. One-pot depolymerization and polycondensation of PET based random oligo- and polyesters[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2019, 27(10): 2167-2181.
- [15] Hu Y, Wang Y, Zhang X, *et al.* Synthesis of poly(ethylene terephthalate) based on glycolysis of waste PET fiber[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2020, 57(6): 430-438.
- [16] Park R, Sridhar V, Park H. Taguchi method for optimization of reaction conditions in microwave glycolysis of waste PET [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2020, 22(3): 664-672.
- [17] 徐惠, 熊峰, 彭振军, 等. 响应面法优化废旧PET催化醇解工艺[J]. *精细化工*, 2018, 35(12): 25-31.
- [18] Durante M, Ferramosca A, Treppiccione L, *et al.* Application of response surface methodology (RSM) for the optimization of supercritical CO<sub>2</sub> extraction of oil from patè olive cake: Yield, content of bioactive molecules and biological effects in vivo[J]. *Food Chemistry*, 2020, 332: 127405.
- [19] 瞿昌毓, 李艳红, 张远琴, 等. 响应曲面法优化昭通褐煤制备农业腐植酸钾[J]. *现代化工*, 2020, 40(4): 99-103.
- [20] Katoch S, Sharma V, Kundu P P, *et al.* Optimization of PET glycolysis process by response surface methodological approach: A two-component modelling using glycolysis time and temperature [J]. *ISRN Polymer Science*, 2012, 2012: 630642. ■

(上接第176页)

- [12] He R G, Chen R, Luo J H, *et al.* Fabrication of graphene quantum dots modified BiOI/PAN flexible fiber with enhanced photocatalytic activity[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2021, 37(6): 2011022 (1 of 9).
- [13] Yang X R, Chen Z, Zhao W, *et al.* Construction of porous-hydrangea BiOBr/BiOI n-n heterojunction with enhanced photodegradation of tetracycline hydrochloride under visible light [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 864: 158784.
- [14] Owais Mehraj, Bilal M. Pirzada, Niyaz A Mir, *et al.* A highly efficient visible-light-driven novel p-n junction Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI photocatalyst: Surface decoration of BiOI nanosheets with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 387: 642-651.
- [15] Yang X R, Chen Z, Zhao W, *et al.* Construction of porous-hydrangea BiOBr/BiOI n-n heterojunction with enhanced photodegradation of tetracycline hydrochloride under visible light [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 864: 158784.
- [16] Rong Hao, Xin Xiao, Xiaoxi Zuo, *et al.* Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 209-210: 137-145.
- [17] Cui Y H, Yang L L, Zheng J, *et al.* Synergistic interaction of Z-scheme 2D/3D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOI heterojunction and porous PVDF membrane for greatly improving the photodegradation efficiency of tetracycline [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 586: 335-348.
- [18] Fu Y M, Ren Z Q, Wu J Z, *et al.* Direct Z-scheme heterojunction of ZnO/MoS<sub>2</sub> nanoarrays realized by flowing-induced piezoelectric field for enhanced sunlight photocatalytic performances [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 285: 119785.
- [19] Liu W J, Wang S, Zhao Y, *et al.* PVP-induced Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/BiOCl photocatalyst with open hollow structures for the removal of ciprofloxacin under visible-light irradiation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 861: 157995.
- [20] Wang Y Q, Qu M, Feng H W, *et al.* Research progress of bismuth oxyhalide photocatalyst [J]. *Chemical Progress*, 2014, 33(3): 660-667. ■