

离子液体[BMIM]Cl-ZnCl₂的制备及催化乙二醇醇解PET反应性能研究

黄安青^{1,2*}, 郭晓西¹, 沈健¹

(1.泉州职业技术大学能源学院,福建泉州362200; 2.香港理工大学建设及环境学院,香港999077)

摘要:制备了[BMIM]Cl-ZnCl₂离子液体催化剂,在小型反应釜,以PET为原料,乙二醇为溶剂,研究了PET催化醇解的反应性能。设置单因素试验,考察反应温度、反应时间、反应物投料比、催化剂投入量、催化剂酸度等因素对醇解反应的影响,并对醇解产物BHET进行了表征分析。结果表明,离子液体[BMIM]Cl-ZnCl₂具有较好催化性能,在反应温度205℃,反应时间3.5 h,反应物投料比EG:PET为2.0,催化剂的投入量为PET质量的0.2%,离子液中ZnCl₂摩尔分数为2.0时,醇解效果最优,PET转化率达99.10%,BHET产率为62.18%。

关键词:对苯二甲酸乙二醇酯;PET醇解;离子液体

中图分类号:TQ426;O643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)11-0215-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.11.036

Preparation of [BMIM]Cl-ZnCl₂ ionic liquid and study on its catalytic performance in alcoholysis of PET by ethylene glycol

HUANG An-qing^{1,2*}, GUO Xiao-xi¹, SHEN Jian¹

(1.Energy of School, Quanzhou Vocational and Technical University, Quanzhou 362200, China;

2.Faculty of Construction and Environment, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China)

Abstract:[BMIM]Cl-ZnCl₂ ionic liquid catalysts are prepared, and its performance is studied through catalyzing the alcoholysis reaction of polyethylene terephthalate (PET) in a small reactor with PET as raw material and ethylene glycol (EG) as solvent. Single factor experiments are designed and conducted to explore the influences of reaction temperature, reaction time, reactants feeding ratio, catalyst dosage, the acidity of catalyst and other factors on the alcoholysis reaction. Bihydroxyethyl terephthalate (BHET), the alcoholysis product, is characterized and analyzed. It is indicated that [BMIM]Cl-ZnCl₂ has better catalytic performance. The optimal alcoholysis effect can be obtained when the reaction temperature is 205℃, the reaction time is 3.5 h, the feeding ratio of EG:PET is 2.0, the dosage of [BMIM]Cl-ZnCl₂ is 0.2% of the mass of PET, and the molar fraction of ZnCl₂ in [BMIM]Cl-ZnCl₂ is 2.0. The alcoholysis rate of PET reaches 99.10%, and the yield of BHET is 62.18%.

Key words: bihydroxyethyl terephthalate; PET alcoholysis; ionic liquid

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)通常用于制造纤维、薄膜、塑料等领域,具有无毒、无味、高机械性能和高透明度等优良特性^[1-2]。2020年全球塑料消费量达3.67亿t^[3]。随着PET生产和消费的增加,产生的PET废料也在增加。理论上,PET是可生物降解的,但是其对微生物试剂和大气的抵抗力强,实际降解效率极低,所以通常被视为难降解塑料^[4-5]。

PET回收利用多采用化学方法,基于PET的解聚和再聚合过程,是实现PET回收高质量和高附加值的一个重要手段,乙二醇醇解法因能耗低、工艺周期短、安全性高等优势而成为业界首选工艺^[6-7]。醇解反应中金属盐及金属氧化物等传统催化剂能够显著提高BHET的单体产率,但若使用不当,会造成重金属污染等环境问题^[8]。离子液体不挥发、不易燃、液态范围宽、热稳定性好和可调整的物理化学特

性,在许多化学反应过程中被用作环保的绿色催化剂,成为PET醇解催化剂的研究热点^[9-11]。

目前研究用于PET醇解的离子液体催化剂多以AlCl₃、FeCl₃等金属氯化物进行合成,但因其具有强酸性,在催化反应同时,常伴有副反应发生^[12]。为提高离子液催化剂的选择性,本文中制备了[Bmim]Cl-ZnCl₂离子液体催化剂,应用于乙二醇醇解PET的反应,PET转化率和BHET的产率均有所提高,为离子液体催化醇解PET应用奠定了基础,为聚酯纤维及其他类型塑料资源化利用提供新技术,为废聚酯乙二醇醇解再生工业化应用提供参考^[13]。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)粉末(>99.9%);

收稿日期:2025-02-12;修回日期:2025-09-02

基金项目:2022年度福建省中青年教育科研项目(JAT220810)

作者简介:黄安青(1997-),女,硕士,助教,研究方向为PET解聚及离子液体催化剂,通讯联系人,anqing.huang@polyu.edu.hk。

醋酸锌 (AR), 合肥格恩科技有限公司; 乙二醇 (AR)、氯化锌 (AR), 国药集团化学试剂有限公司; 氯化 1-丁基-3-甲基咪唑 ([Bmim]Cl) (>99%), 上海爱纯生物科技有限公司。

1.2 实验设备及仪器

微型反应釜: ZN-KC, 上海霍桐仪器有限公司; 傅里叶变换红外分光光度计: FTIR-8400S 型, 岛津 (上海) 实验器材有限公司; 差示扫描量热仪: DSC-2500, 美商沃特斯国际股份有限公司; 核磁共振波谱仪: AVANCE II 400, 美国布鲁克有限公司。

1.3 离子液体 [BMIM]Cl-ZnCl₂ 的制备

将一定量的 [Bmim]Cl 和氯化锌加入反应釜中, 用干燥氮气将反应釜内空气置换, 在 N₂ 保护下于 70℃ 反应 8 h 后, 得到离子液体 [BMIM]Cl-ZnCl₂ 并密闭干燥保存。反应式如图 1 所示。

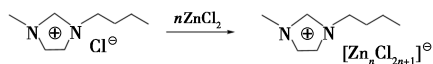


图 1 离子液体 [Bmim]Cl-ZnCl₂ 合成反应式

按 [Bmim]Cl 与 ZnCl₂ 物质的量之比分别为 1:0.5、1:1、1:1.5、1:2、1:2.5 的比例进行反应, 可得到 5 种 ZnCl₂ 摩尔分数 x 分别为 0.33、0.50、0.60、0.67、0.71 的离子液体。

1.4 乙二醇醇解 PET 反应

乙二醇醇解 PET 在反应釜中进行。反应开始前, 先用干燥 N₂ 将反应釜内空气置换。将 10.00 g PET、相应的乙二醇、催化剂和磁性转子放入反应釜, 检查反应釜气密性, 用氮气置换空气, 转子转速一定, 设定时间和温度, 进行醇解实验。反应式如图 2 所示。

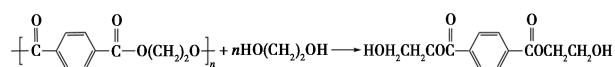


图 2 乙二醇醇解 PET 反应式

反应结束后, 温度降至 130℃ 进行抽滤, 得到不溶物记作 M₁。将抽滤后的滤液进行减压蒸馏, 蒸出乙二醇。向蒸馏烧瓶加入 100 mL 沸蒸馏水, 加热至 80℃ 进行二次抽滤, 得到不溶物记作 M₂, 不溶物为醇解低聚物。抽滤后得到的滤液放置于 0℃ 环境下冷藏 8 h, 待析出白色针状晶体。将冷藏后的固液混合物再次进行抽滤, 得到的固体记作 M₃, 并在真空干燥箱 50℃ 下干燥 8 h。最终可得白色针状固体 M₄, 称重测量并保存。

以 PET 转化率和 BHET 产率作为醇解效率的指标, 计算公式如下所示:

$$\text{PET 转化率}(D) = [(m_{\text{PET}} - m_1) / m_{\text{PET}}] \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_{PET} 为 PET 质量; m_1 为未完全反应不溶物质量。

$$\text{BHET 产率}(Y) =$$

$$[(m_4 / M_{\text{BHET}}) / (m_{\text{PET}} / M_{\text{PET}})] \times 100\% \quad (2)$$

式中, m_4 为 BHET 质量; M_{BHET} 为 BHET 相对分子质量; m_{PET} 为 PET 质量; M_{PET} 为 PET 重复单元的相对分子质量。

在反应条件不变的情况下, 分别加入不同种类催化剂进行醇解反应, 研究催化剂种类对醇解反应的影响。离子液体 [Bmim]Cl-ZnCl₂ 作为催化剂用于 PET 的醇解反应中, 以 PET 转化率和 BHET 产率为 2 个指标, 采用单因素试验考察反应温度、反应时间、反应物投料比、催化剂投入量、催化剂酸度等因素对醇解反应的影响。

1.5 性能测试与结构表征

差示扫描量热分析 (DSC): 采用 TA、DSC-2500 差示扫描量热仪。称量 5 mg 左右的 BHET 样品用镊子放置于 DSC 测试坩埚中, 盖上带有小孔的坩埚盖, 在 50 mL/min 的 N₂ 气氛下, 以 10℃/min 的速度将样品从 30℃ 升温至 180℃, 记录测试过程中样品的 DSC 曲线。

傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析: 采用 FTIR-8400S 型傅里叶变换红外分光光度计进行醇解产物结构表征。在室温干燥环境中进行, 采用 KBr 压片法, 光谱扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹。

核磁共振氢谱 (¹H NMR) 分析: 采用 Bruker AVANCE II 400 核磁共振波谱仪确定产物中 H 的归属, 分析产物成分。将 20 mg 产物洗净烘干, 放置于核磁管中, 注射 600 μL 氘代二甲基亚砜 (DMSO), 使产物在核磁管中完全溶解。在 AVANCE II 400 下进行测试, scans 设置 64 圈。

2 结果与讨论

2.1 离子液体催化性能评价

采用不同种类催化剂催化 PET 醇解反应, 反应温度 195℃, 反应时间 2.5 h, EG:PET=2:1, 催化剂为 PET 质量的 0.2%, PET 为 10.00 g, 反应结果如表 1 所示。

表 1 催化剂种类对 PET 醇解反应结果的影响

催化剂	PET 转化率/%	BHET 产率/%
—	0.21	0.15
Zn(Ac) ₂	78.36	28.30
[Bmim]Cl	0.24	0.61
ZnCl ₂	55.65	21.19
[Bmim]Cl-ZnCl ₂	10.14	30.15

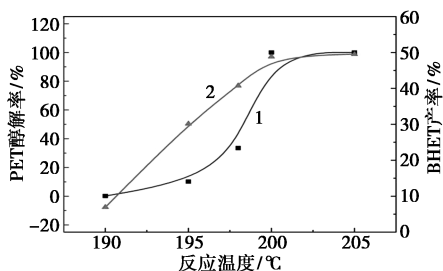
由表1可得,无催化剂时,PET转化率和BHET产率均较低。 $Zn(Ac)_2$ 作为传统催化剂,醇解转化率较高,产率不高。[BMIM]Cl催化剂的转化率和BHET产率均较低,说明单纯的离子液体作为催化剂活性不高。对比发现,[BMIM]Cl-ZnCl₂的催化性能较佳,与[BMIM]Cl相比,PET转化率和BHET产率均增加,与ZnCl₂相比,PET转化率有所下降,但BHET产率升高,说明[BMIM]Cl-ZnCl₂离子液体具有较好的反应活性和选择性,是PET醇解反应的高效催化剂。

2.2 反应条件对离子液体催化PET醇解反应的影响

2.2.1 反应温度的影响

离子液体[BMIM]Cl-ZnCl₂作为催化剂,反应时间2.5 h,EG:PET=2:1,催化剂为PET质量的0.2%,PET为10.00 g,考察反应温度对醇解反应的影响。

由图3可得,随着反应温度的提高,PET醇解转化率和BHET的产率逐渐增加。升高反应温度不仅提高醇解反应速率,也有利于PET的溶胀和溶解,增大反应面积,进而促进醇解反应的进行。当温度达到200℃时,PET完全溶解,当温度升至205℃时,BHET产率上升至49.54%并趋于稳定。因此,PET醇解的最佳反应温度为205℃。



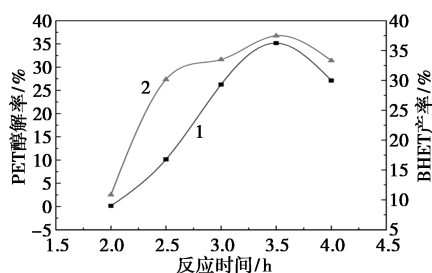
1—PET醇解率;2—BHET产率

图3 反应温度对醇解PET反应的影响

2.2.2 反应时间的影响

离子液体[BMIM]Cl-ZnCl₂作为催化剂,反应温度195℃,EG:PET=2:1,催化剂为PET质量的0.2%,PET为10.00 g,考察反应时间对醇解反应的影响。

由图4可得,随反应时间的增加,醇解转化率和BHET产率增加,在3.5 h达到最大值然后下降。在3.5 h之前,生成BHET的速度大于BHET的聚合速度,因此转化率增加。3.5 h后,BHET聚合速度大于醇解速度,因此出现PET转化率和BHET产率降低。故最佳反应时间为3.5 h。



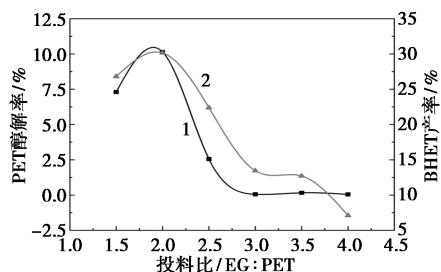
1—PET醇解率;2—BHET产率

图4 反应时间对醇解PET反应的影响

2.2.3 投料比EG:PET的影响

离子液体[BMIM]Cl-ZnCl₂作为催化剂,反应时间2.5 h,反应温度195℃,催化剂为PET质量的0.2%,PET为10.00 g,考察投料比EG:PET对醇解反应的影响。

由图5可得,随着投料比的增加,PET转化率和BHET产率明显增加,这是因为增加乙二醇投入量,EG与PET接触更充分,醇解速率加快,PET转化率和BHET产率也相应提高。继续加大EG投入量,PET转化率和BHET产率反而均呈现下降趋势。因此,在反应物投料比EG:PET为2.0时,PET转化率和BHET产率最大,为最佳投料比。



1—PET醇解率;2—BHET产率

图5 反应物投料比对醇解PET反应的影响

2.2.4 催化剂投入量的影响

离子液体[BMIM]Cl-ZnCl₂作为催化剂,反应时间2.5 h,反应温度195℃,EG:PET=2:1,PET为10.00 g,考察催化剂与PET比值对醇解反应的影响。

由图6可得,在无催化剂情况下,PET几乎不能被乙二醇解聚,随着催化剂量增加,PET醇解反应速率明显加快,这是催化剂用量增大,活性中心增大,活性增加,反应速度加快。当催化剂投入量达到PET质量的0.2%时,PET转化率和BHET产率达到最大值。继续加大催化剂量,PET转化率和BHET产率均下降,这是由于催化剂量增加,反应速度增加,PET醇解速度增加少,BHET聚合副反应速度增加快,导致转化率和产率降低。实验结果证明,

0.2%的催化剂用量能够达到理想的催化效果,添加过多催化剂用量不仅增加生产成本,同时也增加了催化剂残留物。因此,催化剂的最佳投入量为 PET 的 0.2%。

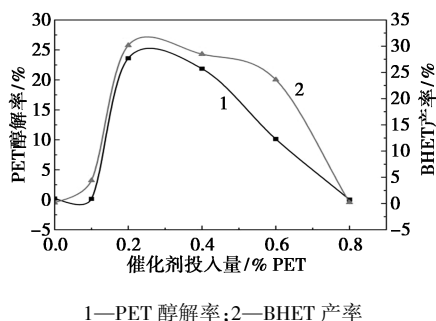


图 6 催化剂投入量比对醇解 PET 反应的影响

2.2.5 催化剂酸度的影响

离子液体 [BMIM]Cl-ZnCl₂ 作为催化剂,反应时间 2.5 h,反应温度 195℃,EG:PET=2:1,催化剂为 PET 质量的 0.2%,PET 为 10.00 g,改变离子液体催化剂中 ZnCl₂ 摩尔分数,考察催化剂酸度对醇解反应的影响,结果如图 7 所示。

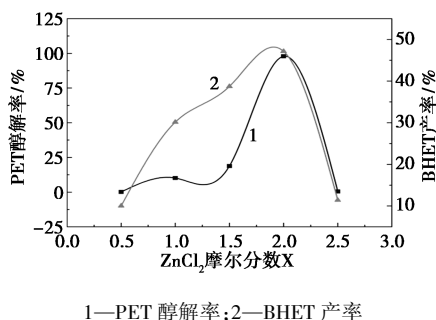


图 7 催化剂酸度对醇解 PET 反应的影响

由图 7 可得,随着 ZnCl₂ 摩尔分数的增加,离子液体中阴离子种类发生变化,离子液体酸度逐步增强,醇解的转化率和 BHET 产率上升^[14]。当 ZnCl₂ 摩尔分数达到 2.0,PET 转化率和产率最大。继续增加 ZnCl₂ 含量,PET 转化率和产物产率反而下降,可能是因为反应达到平衡后,朝逆反应方向进行。因此,最佳的 ZnCl₂ 摩尔分数为 2.0,此时离子液体催化剂为强酸性^[15]。

2.2.6 PET 醇解工艺优化

通过上述单因素试验分析,得到最佳反应条件为:反应温度 205℃,反应时间 3.5 h,反应物投料比 EG:PET=2.0,催化剂为 PET 质量的 0.2%,离子液中 ZnCl₂ 摩尔分数为 2.0。在此条件下进行 PET 醇解反应,计算可得 PET 转化率为 99.10%,BHET 产率为 62.18%。

2.3 醇解产物表征分析

在离子液体的催化下,PET 经乙二醇醇解的产物在真空干燥箱中烘干后,经 DSC、FT-IR、¹HNMR 测试后进行表征。

2.3.1 醇解产物热性能分析

BHET 单体熔点为 110℃,若产物纯度不高则可能含有低聚物。二聚体熔点在 169~170℃,三、四聚体熔点在 200~202℃,因此可对分离提纯的醇解产物进行 DSC 测试来判断产物的纯度,及产物中 BHET 和低聚物的存在情况。图 8 为 PET 醇解产物 DSC 升温曲线图,由图可知,在 108.6℃ 出现一个明显的熔融峰,与 BHET 的理论熔点相符。同时可以观察到图中未出现其他明显的峰,说明产物纯度很高,基本为 BHET 单体。

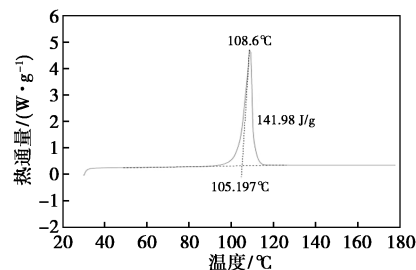


图 8 醇解产物 DSC 升温曲线

2.3.2 醇解产物红外分析

图 9 为 PET 醇解产物红外光谱图,由图 9 可知,3 446 cm⁻¹处出现的强吸收峰对应—OH 的伸缩振动,2 956 cm⁻¹和 2 879 cm⁻¹的吸收峰与—CH₂—的伸缩振动和弯曲振动有关,1 714 cm⁻¹处的特征峰与酯基中 C=O 的伸缩振动有关,1 411 cm⁻¹处的峰为苯环骨架中 C=C 振动吸收峰,1 282 cm⁻¹和 1 133 cm⁻¹处为 C—O 伸缩振动的特征峰,727 cm⁻¹处的特征峰与苯环的面内弯曲振动有关。图中各峰位置与标准图谱基本吻合,说明 PET 醇解产物为 BHET。

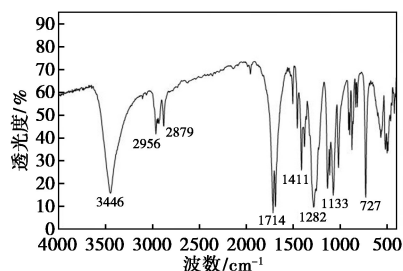


图 9 醇解产物红外光谱图

2.3.3 醇解产物核磁表征

对醇解产物进行核磁共振波谱测试,进一步确

定该醇解产物化学结构,结果如图 10 所示。由图 10 可知,峰 d($\delta=8.10\times 10^{-6}$)为 BHET 中苯环上的氢对应的质子峰,峰 a($\delta=4.94\times 10^{-6}$)为 BHET 中羟基上的氢原子对应的质子峰,峰 c($\delta=4.28\times 10^{-6}$)为与氧原子相连的 2 个亚甲基上 4 个氢原子的质子峰,峰 b($\delta=3.70\times 10^{-6}$)为与羟基相连的—CH₂—上的氢原子;峰 $\delta=3.29\times 10^{-6}$ 为 BHET 中水的特征峰,峰 $\delta=2.47\times 10^{-6}$ 为 DMSO 的溶剂峰。各特征峰面积比,即原子个数比也符合 BHET 结构中各化学环境氢原子的比例,由此可以推断 PET 乙二醇醇解产物为 BHET。

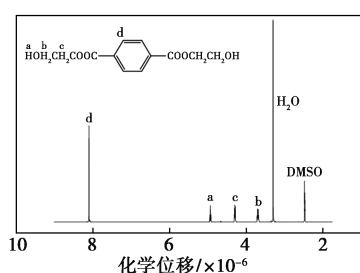


图 10 醇解产物核磁共振波谱

3 结论

制备了一系列 [BMIM]Cl-ZnCl₂ 离子液体,用催化乙二醇醇解 PET 反应,得出以下结论。

(1) 合成出 [BMIM]Cl-ZnCl₂ 中 ZnCl₂ 摩尔分数为 2.0 的离子液体催化剂,在 PET 乙二醇醇解反应中具有较好的催化性能,是一种 PET 醇解的理想催化剂。

(2) [BMIM]Cl-ZnCl₂ 离子液体催化 PET 醇解的最佳条件是:反应温度 205℃、反应时间 3.5 h、反应物投料比 EG:PET 为 2.0、催化剂为 PET 质量的 0.2%,醇解效果最优,PET 转化率达 99.10%,BHET 产率为 62.18%。

(上接第 214 页)

[19] 陈新伟.CO₂ 经碳酸乙烯酯加氢制备甲醇和乙二醇铜基催化体系与绿色工艺研究[D].北京:北京化工大学,2020.

[20] Silvester L,Ramos F,Thuriot-Roukos J,et al.Fully integrated high-throughput methodology for the study of Ni- and Cu-supported catalysts for glucose hydrogenation[J].Catalysis Today,2019,338:72-80.

[21] Liu H,Huang Z,Han Z,et al.Efficient production of methanol and diols via the hydrogenation of cyclic carbonates using copper-silica nanocomposite catalysts[J].Green Chemistry,2015,17(8):4281-4290.

[22] Deng F,Li N,Tang S,et al.Evolution of active sites and catalytic consequences of mesoporous MCM-41 supported copper catalysts for the hydrogenation of ethylene carbonate[J].Chemical Engineering Journal,2018,334:1943-1953.

(3) 研究为技术的应用奠定了理论技术和实验室数据,有助于绿色环保工艺技术开发,为废旧资源利用提供有效途径。

参考文献

- [1] Kusumocahyo S P,Ambani S K,Kusumadewi S,et al.Utilization of used polyethylene terephthalate (PET) bottles for the development of ultrafiltration membrane[J].Journal of Environmental Chemical Engineering,2020,8(6):104381.
- [2] 程海东,陈双俊.功能化离子液体在聚酯 PET 降解与合成中的应用[J].化学进展,2017,29(4):443-449.
- [3] 王红秋,付凯妹.新形势下我国废塑料回收利用产业现状与思考[J].塑料工业,2022,50(6):38-42.
- [4] 廖张斌,郭立颖,石开宇,等.双酸型咪唑离子液体的制备及催化降解瓶级聚酯的应用[J].塑料工业,2022,50(2):43-46.
- [5] 姜杉,苏婷婷,王战勇.聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)生物降解进展[J].塑料,2021,50(4):90-95.
- [6] 姚浩余.PET 醇解协同催化体系的构建及反应机理研究[D].北京:中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所),2021.
- [7] 李志斌,唐辉,罗大伟,等.废弃 PET 化学回收及制备不饱和聚酯树脂的研究进展[J].化工进展,2022,41(6):3279-3292.
- [8] 石开宇,郭立颖,王逸蓉,等.PET 降解方法及离子液体催化剂的研究进展[J].塑料,2019,48(3):42-45,104.
- [9] 王婵,宋修艳,刘福胜.基于离子液体的聚合物材料化学解聚研究进展[J].高分子材料科学与工程,2017,33(1):186-190.
- [10] 陈希胜,徐俊丽,吕兴梅,等.双咪唑阳离子乙酸锌低共熔溶剂催化醇解 PET[J].中国科学:化学,2022,52(5):768-778.
- [11] 郑煦,张瑞琦,方鹏涛,等.离子液体催化聚对苯二甲酸乙二醇酯降解研究进展[J].中国科学:化学,2021,51(10):1330-1342.
- [12] 夏道宏,段尊斌,周文博,等.[BMIM]Cl-AlCl₃ 离子液体酸性调变对催化正戊烷异构化性能的影响[J].现代化工,2019,39(3):78-81,83.
- [13] 胡园超,张宙,石教学,等.乙二醇解聚废旧聚酯及其产物分析[J].合成纤维,2018,47(10):1-5.
- [14] 杨洁,赵地顺.离子液体催化有机反应研究进展[J].河北化工,2010,33(8):29-31.
- [15] 王敬娴,吴芹,黎汉生,等.酸性离子液体及其在催化反应中的应用研究进展[J].化工进展,2008,27(10):1574-1580,1592.■
- [23] He Z,Lin H,He P,et al.Effect of boric oxide doping on the stability and activity of a Cu-SiO₂ catalyst for vapor-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J].Journal of Catalysis,2011,277(1):54-63.
- [24] Kute A D,Gaikwad R P,Warkad I R,et al.A review on the synthesis and applications of sustainable copper-based nanomaterials[J].Green Chemistry,2022,24(9):3502-3573.
- [25] Yang Y,Zhang M,Fayisa B A,et al.Towards understanding the reaction network in the hydrogenation of CO₂-derived ethylene carbonate[J].Chemical Engineering Science,2024,287:119701.
- [26] Asif A U,Beathard A K,Bercaw R M,et al.Le Chatelier's principle observed in real-time: A classroom demonstration using digital probeware[J].Journal of Chemical Education,2023,101(1):227-231.■