

DOI: 10.13475/j.fzxb.20181002106

废弃聚酯醇解液的回收与循环利用

李艳艳¹, 李梦娟^{1,2}, 鲁静¹, 葛明桥^{1,2}

(1. 江南大学 纺织服装学院, 江苏 无锡 214122; 2. 生态纺织教育部重点实验室(江南大学), 江苏 无锡 214122)

摘要 为实现聚酯资源的可再生循环应用,采用乙二醇醇解法对废弃聚酯(PET)面料进行降解,得到产物对苯二甲酸乙二醇酯(BHET)。为了达到乙二醇(EG)的最大化利用率,在产物重结晶前后减压蒸馏回收醇解液,并用其代替EG再次用于废弃聚酯的降解。借助红外光谱、差示扫描量热法和热重分析法对醇解产物和醇解液进行测定。结果表明:重结晶前回收的醇解液可循环使用4~5次,EG回收率在57.1%~89.2%之间,BHET产率在58.9%~70.3%之间。醇解液使用的循环上限主要取决于醇解液中EG自聚程度;重结晶后回收的醇解液可循环使用1~2次,达到使用上限后,EG回收率由91.3%降至23.7%,BHET产率由71.2%降至50.2%。

关键词 聚酯; 醇解; 乙二醇; 对苯二甲酸乙二醇酯; 聚酯再生

中图分类号: TS 102 文献标志码: A

Recycling and cyclic utilization of waste polyester alcoholysis solution

LI Yanyan¹, LI Mengjuan^{1,2}, LU Jing¹, GE Mingqiao^{1,2}

(1. School of Textile & Clothing, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China;

2. Key Laboratory of Eco-Textiles (Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract In order to realize the recycling of polyester resources, waste polyester (PET) fabrics were degraded with ethylene glycol to produce bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET). In order to maximize the utilization ratio of ethylene glycol (EG) in the degradation process, the alcoholysis solution was recovered by vacuum distillation before and after BHET recrystallization, and reused in the degradation of waste polymers instead of fresh EG. The alcoholysis solution and alcoholysis products were determined by infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The results show that alcoholysis solution recovered before BHET recrystallization can be recycled for 4–5 times. The EG recovery rate is 57.1%–89.2%, the BHET yield is 58.9%–70.3%. The recycling upper limit of the alcoholysis solution depends on the self-polymerization degree of EG. The alcoholysis solution recovered after BHET recrystallization can be recycled for 1–2 times. After reaching the use upper limit of the alcoholysis solution, the EG recovery ratio is reduced from 91.3% to 23.7%, and the BHET yield is reduced from 71.2% to 50.2%.

Keywords polyester; alcoholysis; ethylene glycol; bis(2-hydroxyethyl); polyester regeneration

聚酯(PET)作为纺织工业最主要的原料之一,产量居化学纤维之首^[1]。随着PET用量的增加,作为生产原料的石油资源日益匮乏,同时,废旧纺织品的囤积也给环境造成了沉重负担^[2-3]。为实现废弃

PET纤维的高值化利用,通常采用化学再生法将PET降解为单体或低聚物,经分离提纯后再用于聚酯或其他化工产品的合成。其中,乙二醇(EG)醇解法因反应条件温和、工艺流程短、易实现连续化成为

收稿日期: 2018-10-11 修回日期: 2018-11-01

获奖说明: 本文荣获中国纺织工程学会颁发的第19届陈维稷优秀论文奖

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2016YFB0302901); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JUSRP51723B); 江苏高校品牌专业建设工程资助项目(PPZY2015B147)

第一作者: 李艳艳(1994—),女,博士生。主要研究方向为废弃聚酯资源化再利用。

通信作者: 葛明桥(1957—),男,教授,博士。主要研究方向为废弃聚酯资源化再利用、纤维制品现代化加工技术及清洁生产。E-mail: ge_mingqiao@126.com。

聚酯回收中最具工业化前景的一种方式^[4]。

目前,国内外在废弃聚酯瓶片的降解与产物再利用方面,工艺较为成熟,降解后醇解液通常采用蒸馏方式进行提纯后再利用^[5-6],但在聚酯纺织品醇解及醇解液的回收利用方面鲜有报道,聚酯纺织品相对瓶片含有部分印染和上浆杂质,导致醇解液中乙二醇(EG)的副反应增加,回收利用率低;因此,传统工艺条件下回收的醇解液已无法满足循环用于聚酯降解的要求,与新鲜的EG混合后再用也会降低生产效率,影响产物纯度和品质,部分企业直接将其当作废液处理,增加环境负担,造成大量资源浪费,限制了聚酯纺织品再生的产业化发展^[7-8]。

本文在醇解产物重结晶前后对废弃聚酯降解后的醇解液进行回收利用,采用红外光谱(FT-IR)、差示扫描量热法(DSC)和热重分析(TG)对回收后醇解液的主要成分及其再利用产物进行探究,对比2种回收工艺的EG回收率和对苯二甲酸乙二醇酯(BHET)产率,并对2种工艺回收后醇解液的再利用次数进行考察,减少聚酯再生环节中的资源消耗。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:废弃聚酯纺织品,由波司登羽绒服有限公司提供。乙酸锌($ZnAc_2$)、乙二醇(EG),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

仪器:NICOLET IS10型傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞世尔科技有限公司;Q5000IR型热重分析仪,美国TA沃特斯有限公司;GFC·101-1BS型电热恒温鼓风干燥箱,上海博泰试验设备有限公司;DSC-Q200型差示扫描量热仪,美国TA沃特斯有限公司;PTHW型调温电热套,上海越众仪器设备有限公司;SHB型循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司;DF-101SZ型集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市科瑞仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 废弃聚酯纺织品的醇解

将EG与 $ZnAc_2$ 按质量比500:1加入反应器中,在氮气保护下对溶液搅拌加热,通过冷凝回流抑制EG的挥发。待溶液加热至EG沸点(197℃)时停止搅拌,在反应器中加入洗涤干燥后的废弃聚酯纺织品(与乙二醇质量比为1:2),保持恒温反应至聚酯纺织品完全降解。

1.2.2 重结晶前回收醇解液

恒温降解2h后停止加热,待醇解液自然冷却至140℃时,抽真空(0.09MPa),140℃下恒温搅

拌,调节油浴温度至溶液流速每秒2~3滴,直至蒸馏完毕,得到醇解液 A_1 。保持高速搅拌,待反应器中剩余溶液冷却至110℃,加入定量95℃蒸馏水,搅拌均匀后趁热通过加压滤网过滤器除去滤渣(一次过滤),滤液在4℃下冷却重结晶24h,过滤(二次过滤)得到产物 C_1 。

1.2.3 重结晶后回收醇解液

恒温降解2h后停止加热,待醇解液自然冷却至110℃时,加入适量5℃蒸馏水,趁热通过加压滤网过滤器除去滤渣,滤液在4℃下冷却重结晶,过滤得到产物 D_1 。将剩余滤液加入反应器,在80℃下减压蒸馏出溶液中的水,得到醇解液 B_1 。

1.2.4 回收后醇解液再降解废弃聚酯纺织品

将重结晶前后回收的醇解液密封静置48h,再利用回收处理后的醇解液代替EG对废弃聚酯纺织品进行降解,重复1.2.1节实验。重结晶前后回收醇解液第 n 次循环利用的溶液分别标记为醇解液 A_n 和醇解液 B_n ,回收后产物分别标记为 C_n 和 D_n 。

1.3 性能表征与测试

1.3.1 醇解液和醇解产物的结构表征

过滤后固体样品通过溴化钾压片,液体稀释一定倍数,采用NICOLET IS10型傅里叶变换红外光谱仪进行扫描,范围均为4000~500 cm^{-1} 。

1.3.2 醇解液和醇解产物的热性能表征

采用差示扫描量热仪对醇解液和醇解产物进行分析,升温范围为80~300℃,速率为10℃/min, N_2 流速为50mL/min。

采用热重分析仪对醇解产物进行质量检测,采用升温速率为10℃/min,升温范围为50~600℃, N_2 流速为50mL/min。

1.3.3 EG回收率和BHET产率测定

多次重复PET降解过程,记录EG投入质量、回收醇解液质量、废弃聚酯投入量和生成产物质量,根据降解原理计算得到EG回收率和BHET产率。

2 结果与讨论

2.1 初次回收后醇解液及其再利用后产物

采用新鲜的乙二醇对废弃聚酯进行降解,在重结晶前后回收醇解液分别得到醇解液 A_1 和 B_1 。静置存放48h后,分别称取醇解液 A_1 和醇解液 B_1 ,以质量比($m_{醇解液}:m_{PET}=2:1$)代替新鲜乙二醇再降解废弃聚酯,分别得到醇解产物 C_2 和 D_2 。

2.1.1 醇解液和醇解产物的结构表征

醇解液 A_1 和 B_1 的红外光谱如图1所示。曲线a和曲线b在3285 cm^{-1} 处均出现醇羟基吸收峰,在

2 941 和 2 873 cm^{-1} 处出现亚甲基峰, 在 1 034 cm^{-1} 处出现碳氧键振动吸收峰, 证实了醇解液 A_1 和 B_1 中含有大量乙二醇^[9]。此外, 曲线 b 在 1 715 cm^{-1} 左右出现吸收振动, 表明醇解液 B_1 中含有羰基结构, 可能由于重结晶后回收的醇解液中溶解有少量 BHET 导致, 也有可能乙二醇在混有大量水和催化剂的醇解液中放置过久, 发生氧化反应, 导致醇解液酸败^[10]。

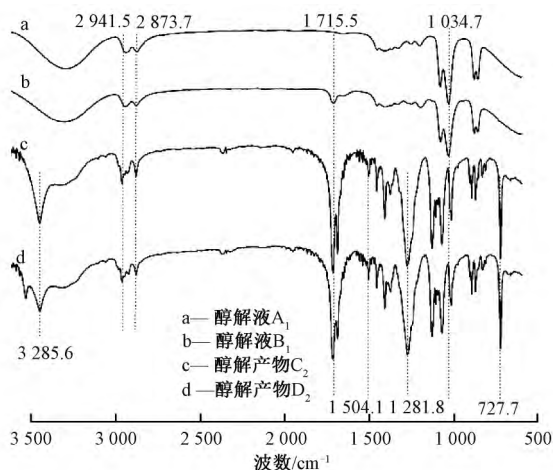


图 1 重结晶前后回收醇解液及其再利用产物的红外谱图

Fig.1 FT-IR absorption spectra of alcoholysis solution recovered before/after recrystallization and its products in reusing

产物 C_2 和产物 D_2 的红外光谱曲线 c 和曲线 d 重合度较高。3 447 和 1 715 cm^{-1} 处的强吸收峰分别对应 O—H 和 C=O 的伸缩振动, 2 963 和 2 880 cm^{-1} 处峰为苯环上亚甲基 C—H 的伸缩振动, 1 504、1 457、1 380、727 cm^{-1} 处振动峰证实了苯环的存在^[4], 1281~1 074 cm^{-1} 处为 C—O 吸收峰。由此可见, 醇解产物 C_2 和 D_2 的红外图谱与目标产物 BHET 结构相对应, 2 种工艺条件下产物的主要成分为 BHET 单体及其低聚物。

2.1.2 醇解液和醇解产物的热性能表征

醇解液 A_1 和 B_1 的 DSC 曲线如图 2 所示。醇解液 A_1 在 195 $^{\circ}\text{C}$ 左右开始吸热, 在 201 $^{\circ}\text{C}$ 出现了尖锐的吸热峰, 与乙二醇的沸点 197.5 $^{\circ}\text{C}$ 相近, 结合红外曲线可推断该吸收峰为醇解液中乙二醇的蒸发吸热导致。醇解液 B_1 的 DSC 曲线较为复杂, 在 109 $^{\circ}\text{C}$ 微量吸热, 证实溶液中含有少量 BHET。在 150~160 $^{\circ}\text{C}$ 间出现较小吸热峰, 可能是乙二醇在 BHET 重结晶过程中发生副反应, 部分酸化生成沸点较低产物。在 190~208 $^{\circ}\text{C}$ 的较宽吸热峰显示醇解液 B 的主要成分仍为乙二醇。重结晶前产物 C_2 和 D_2 的 DSC 显示, 产物中主要成分在 105~112 $^{\circ}\text{C}$ 间发生相转变, 吸热最高峰都在 109 $^{\circ}\text{C}$, 与 BHET 的

熔点相同^[11-12]。结合红外曲线可以判断, 醇解回收工艺的改变, 不会影响产物 BHET 的生成。

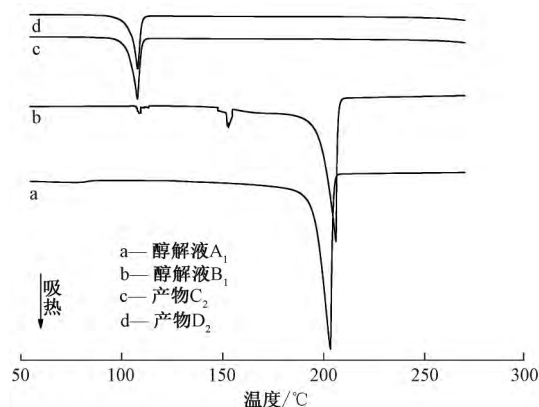


图 2 重结晶前后回收醇解液及其再利用产物的 DSC 谱图

Fig.2 DSC spectra of alcoholysis solution recovered before and after recrystallization and its products in reusing

为确定回收醇解液再降解聚酯生成产物中 BHET 的单体率, 对产物 C_2 和产物 D_2 的热稳定性进行分析, 如图 3 所示。

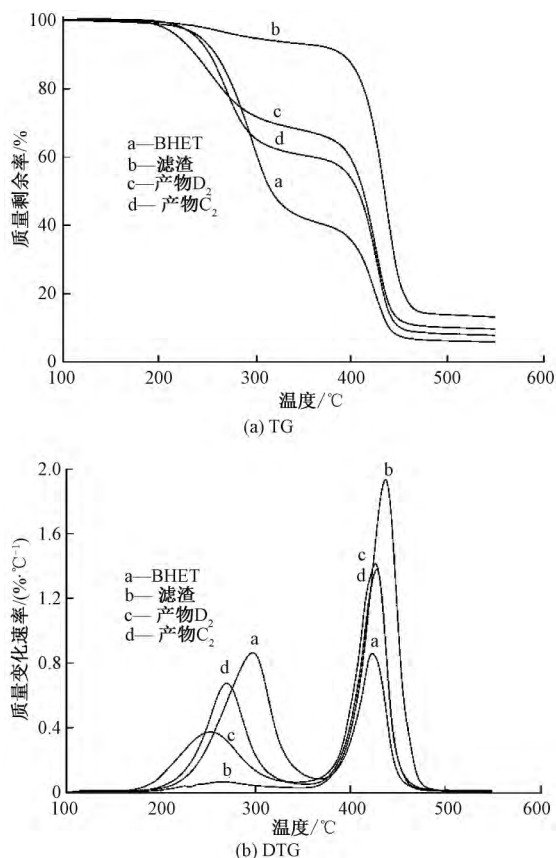


图 3 重结晶前后回收醇解液再利用产物的热力学分析
Fig.3 Thermogravimetric curves of products in reusing of alcoholysis solution recovered before and after recrystallization

采用单体和二聚体率 95% 以上的 BHET 样品作为参比样,可以看出,BHET 的热质量减少主要集中在 170~360 °C 和 375~465 °C 之间。收集醇解后过滤出的废渣用 90 °C 水反复溶解过滤 3 次以上,烘干后测量得到热重曲线,可以看出废渣的质量损失范围主要集中在 375~485 °C 之间。

由此推测,170~360 °C 主要为 BHET 单体中酯键失去乙二醇的裂解过程,375~485 °C 的热质量减少主要由醇解产物中二聚体和不溶于沸水的多聚体裂解导致^[13]。500 °C 以后,热质量减少不再发生,残留物主要为废弃聚酯中未能降解的高聚体或纤维中的杂质,产物 C₂和 D₂中该部分含量分别为 6.3% 和 9.2%。在第 1 阶段,产物 C₂质量减少 68.2%,产物 D₂质量减少 60.1%,最大质量减少温度分别为 269 °C 和 250 °C,起始质量减少温度分别为 172 °C 和 184 °C,由此可见产物 D₂的单体含量较低,未完全降解的杂质相对较多,热稳定性较差^[14]。主要由于重结晶前减压蒸馏回收醇解液使得降解后的溶液在减压高温下停留时间延长,导致聚酯降解更充分,单体转化率有所提高。而重结晶后回收的醇解液仅蒸馏出水分,醇解液中成分复杂,再用于聚酯醇解易发生副反应造成单体率降低,含杂质增加。

2.2 醇解液的循环利用

将回收后的醇解液静置存放 48 h 后,分别称取醇解液 A_n 和醇解液 B_n(以质量比 m_{醇解液}:m_{PET} = 2:1) 代替新鲜乙二醇再降解废弃聚酯,分别得到醇解产物 C_{n+1}和 D_{n+1}。

2.2.1 EG 回收率和 BHET 产率

废弃聚酯醇解反应原理见文献[4,9],理论参与反应的 EG 与 PET 质量比为 1:3,实际投入的 EG 与 PET 质量比为 2:1,因此反应结束后,醇解液中理论可回收 EG 的量应为投入量的 83.33%。EG 回收率(R_E)和 BHET 产率(Y_B)^[15]计算公式如下:

$$R_E = \frac{W_x}{83.3\%W_E} \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_B = \frac{M_P W_d}{M_B W_{PET}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:W_x为循环回收得到醇解液的质量 g;W_E为实际投入的 EG 质量 g;W_d为降解后产物质量 g;W_{PET}为实际投入的 PET 质量 g;M_p为 PET 重复单元的分子质量,192 g/mol;M_B为 BHET 的分子质量,254 g/mol。

EG 回收率和 BHET 产率随循环次数的变化如表 1 所示。

表 1 醇解液再利用后 EG 回收率和 BHET 产率

Tab.1 EG recovery yield and BHET product yield in reusing of alcoholysis solution

循环次数	重结晶前回收醇解液				重结晶后回收醇解液			
	A _n /g	R _E /%	C _n /g	Y _B /%	B _n /g	R _E /%	D _n /g	Y _B /%
1	148.6	89.2	93.0	70.3	152.1	91.3	94.2	71.2
2	142.6	85.6	89.2	67.4	117.5	70.5	83.1	62.8
3	130.3	78.2	88.4	66.8	39.5	23.7	66.4	50.2
4	116.0	69.6	80.8	61.1	不可循环		不可降解	
5	95.1	57.1	77.9	58.9	不可循环		不可降解	

采用新鲜的乙二醇对废弃聚酯进行降解时,重结晶后 EG 回收率比重结晶前多 2.1%,BHET 产率高 0.9%。利用回收的醇解液进行循环降解时,重结晶前醇解液表现出较高的稳定性,在 5 次循环过程中 EG 回收率保持 57.1% 以上,BHET 产率在 58.9% 以上。而重结晶后回收的醇解液仅可循环 1~2 次,EG 回收率和 BHET 产率随循环次数增加出现明显下降。在第 3 次循环中,EG 回收率仅 23.7%,回收后的醇解液中杂质含量过高,蒸馏时多组分共沸,导致 EG 大量损失,回收的醇解液无法再用于废弃聚酯的降解。

2.2.2 循环利用与回收后醇解液的热性能分析

重结晶前回收的醇解液循环利用 3 次后,得到醇解液 A₃,其 DSC 曲线的吸热峰从 192 °C 开始,在 209 °C 达到最大值。相对于图 2 中醇解液 A₁ 的

DSC 曲线,醇解液 A₃ 的最大吸收峰右移,但主要成分未发生明显变化。在循环至第 5 次降解时,DSC 曲线从 211 °C 开始出现热吸收,最大吸热峰右移至 245 °C。结果表明,重结晶前回收的醇解液循环使用 3 次以内对再降解影响较小,而在第 5 次循环降解过程中,醇解液中杂质含量明显增多,反应中乙二醇发生自聚生成二甘醇(沸点为 244.8 °C)或聚乙二醇(沸点 > 250 °C),导致溶液中主要成分沸点提高。

图 4 示出循环回收与利用过程中醇解液的 DSC 曲线。

重结晶后回收的醇解液在第 1 次降解过程中已经发生副反应(如图 2 中曲线 b),再利用过程中,醇解液 DSC 的热吸收主峰由 200~210 °C 向 150~170 °C 转化。溶液中主要成分发生明显变化,可能

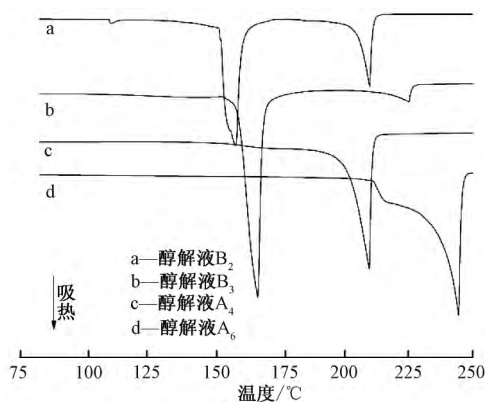


图 4 循环回收与利用过程中醇解液的 DSC 表征

Fig.4 DSC curves of alcoholysis solution in recycling and reusing

是 EG 在水、BHET 和催化剂的混合溶液中放置时间过长,氧化成醛或酸等沸点更低的产物,或是醇解液中残留的 BHET 与 EG 在反复蒸馏过程中发生副反应,导致 EG 的酸化变质,无法再用于废弃聚酯的降解。在循环至第 3 次时,醇解液中副反应产物的含量明显高于 EG 含量,分离难度大,回收与再利用效率明显降低。

3 结 论

分别采用重结晶前后蒸馏回收的醇解液代替新鲜 EG 对废弃聚酯进行降解,结合红外光谱、热分析等测试方法,对回收后醇解液的主要成分以及降解产物进行了探究。

重结晶前回收的醇解液主要成分为 EG,再降解涤纶后产物为 BHET,单体率相对较高,可循环使用 4~5 次,EG 回收率在 57.1%~89.2%之间,BHET 产率在 58.9%~70.3%之间,达到循环上限后醇解液中杂质主要为 EG 自聚产物。

重结晶后回收醇解液增加了 EG 与醇解液中 BHET、水、催化剂的副反应,回收后醇解液主要成分为 EG 和 EG 氧化物,再降解聚酯后产物为 BHET,单体率相对较低,可循环使用 1~2 次,达到循环上限后,EG 回收率由 91.3%降至 23.7%,BHET 产率由 71.2%降至 50.2%,随循环次数增加溶液中 EG 氧化物取代 EG,回收醇解液不可再用于废弃聚酯的降解。

FZXB

参考文献:

[1] 王伟,王朝生,王华平,等. 涤棉混纺织物的醇解及再聚合研究[J]. 合成纤维工业, 2017, 40(1): 1-5. WANG Wei, WANG Chaosheng, WANG Huaping, et al. Study on alcoholysis and repolymerization of polyester

- cotton blend fabric [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2017, 40(1): 1-5.

[2] 吴宝宅,武志云,汪少朋,等. DMF 在聚酯纺织品脱色中的应用研究[J]. 染整技术, 2013(6): 11-14. WU Baozhai, WU Zhiyun, WANG Shaopeng, et al. Research on application of DMF for decolorization of polyester textiles [J]. Textile Dyeing and Finishing Journal, 2013(6): 11-14.

[3] 甘胜华,严宏明,李现顺,等. 废 PET 纺织品回收再利用技术工业化研究[J]. 聚酯工业, 2012, 25(1): 18-20. GAN Shenghua, YAN Hongming, LI Xianshun, et al. Industrialization of waste PET textile recycling technology [J]. Polyester Industry, 2012, 25(1): 18-20.

[4] 王少博. PET 聚酯的乙二醇解聚与再生共聚研究[D]. 上海: 东华大学, 2016: 2-17. WANG Shaobo. Study on the poly (ethylene terephthalate) recycling via glycolysis and copolycondensation [D]. Shanghai: Donghua University, 2016: 2-17.

[5] CAPELETTI M R, PASSAMONTI F J. Optimization of reaction parameters in the conversion of PET to produce BHET [J]. Polymer Engineering & Science, 2018, 58(9): 1500-1507.

[6] 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.

[7] 吕亚淑,余天石,郑佳,等. 回收利用涤纶中试醇解废液再降解聚酯 PET [J]. 功能材料, 2016, 47(2): 2258-2262. LV Yashu, YU Tianshi, ZHENG Jia, et al. Recycling polyester alcohol solution waste liquid to degrade polyester PET [J]. Function Materials, 2016, 47(2): 2258-2262.

[8] 赵明宇,张晨曦,赵国樑,等. 废旧涤棉混纺织物的循环醇解工艺研究 [J]. 合成纤维工业, 2016, 39(1): 15-18. ZHAO Mingyu, ZHANG Chenxi, ZHAO Guoliang, et al. Study on cyclic alcoholysis of waste polyester/cotton blend fabric [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2016, 39(1): 15-18.

[9] 陈世明,余天石,葛明桥. 废弃聚酯醇解液中乙二醇回收工艺的研究 [J]. 化工新型材料, 2015, 43(2): 40-42. CHEN Shiming, YU Tianshi, GE Mingqiao. Study on the recycling process of ethylene glycol in waste polyester alcoholysis liquid [J]. New Chemical Materials, 2015, 43(2): 40-42.

[10] 范金龙,龚敏,侯肖,等. 3A21 铝合金在乙二醇水溶液中的腐蚀行为 [J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(11): 1116-1121. FAN Jinlong, GONG Min, HOU Xiao, et al. Corrosion

- behavior of 3A21 aluminum alloy in ethylene glycol - water solution [J]. *Corrosion & Protection*, 2014, 35(11) : 1116-1121.
- [11] LI M, HUANG Y, YU T, et al. Chemical recycling of waste poly (ethylene terephthalate) fibers into azo disperse dyestuffs [J]. *Rsc Advances*, 2014, 4: 46476-46480.
- [12] GHAEMY M, MOSSADDEGH K. Depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) fibre wastes using ethylene glycol [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2005, 90(3) : 570-576.
- [13] 陈世明, 余天石, 吕亚淑, 等. 回收利用聚酯醇解废液降解 PET 聚酯研究 [J]. *化工新型材料*, 2016(1) : 244-246.
- CHEN Shiming, YU Tianshi, LÜ Yashu, et al. Study on the degradation of PET polyester by using the waste polyester alcoholysis liquid [J]. *New Chemical Materials*, 2016(1) : 244-246.
- [14] 李梦娟, 胡正勇, 陈亮, 等. 不同废弃聚酯醇解产物分析与表征 [J]. *化工新型材料*, 2017(2) : 216-218.
- LI Mengjuan, HU Zhengyong, CHEN Liang, et al. Analysis and characterization of alcohol products of different waste polyesters [J]. *New Chemical Materials*, 2017(2) : 216-218.
- [15] CHEN L, CHEN J. Kinetics of diethylene glycol formation from bishydroxyethyl terephthalate with zinc catalyst in the preparation of poly (ethylene terephthalate) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 75(10) : 1229-1234.