

文章编号:1000-582x(2000)05-0070-04

聚酯废料化学解聚新工艺

江涛, 杨光, 赵丽梅

(重庆大学资源综合利用工程研究中心, 重庆 400044)

X783205

摘要:以乙二醇和路易斯碱为反应介质的醇碱联合分解废聚酯(PET)技术,可实现常压、180℃、30 min内快速、彻底解聚PET,并通过简单工艺即可回收TPA及EG。其分解率≥99%,回收率分别达到98%和96%,产品质量达到相应的国家标准。研究表明该体系解聚速度和分解率受反应温度、废PET比表面、NaHCO₃过量程度等因素的影响。实验得出主要解聚工艺控制参数为:反应温度<186℃、废PET片粒≤3 mm、NaHCO₃过量程度≥3%、180~186℃下反应时间15~60 min。

关键词:废PET; 工艺; 解聚

中图分类号: X 705; O 633.14

废聚酯 醇碱联合分解
文献标识码: A

目前国内废PET的回收利用尚属起步阶段,综合利用率不足20%,主要用于降级使用的再生塑料、非织造再生纤维^[1]及化学改性利用如生产增塑剂^[2]、聚酯涂料、粘结剂等。而化学解聚全回收利用因投资规模大、工艺技术复杂、未形成完善的废PET回收体系等原因,在我国尚未获得应用。

90年代工业发达国家已相继实现了废PET的大规模回收利用^[3],以美国为例,1995年以后美国建成了非常完善的废PET回收体系,废PET利用率已达100%^[4],主要方法有伊思特曼公司的甲醇醇解法、杜邦公司的乙二醇醇解法及威尔曼公司的再生纤维法。这3家世界上最大的聚酯生产企业,既可从石油合成也可从废PET解聚再合成聚酯产品,在政府支持下实现了直接意义上的聚酯工业的可持续发展。1993年仅威尔曼公司回收的废PET就达11万t,其所节约的石油足以供应象亚特兰大这样规模的城市使用1年^[2]。

我国是聚酯生产和消费大国,聚酯年产量已达300多万t,直接用于合成PET的原料对苯二甲酸(TPA)及乙二醇(EG)在我国还不能自给自足,每年还需从国外分别进口30万t和20万t以上,因此开发适合国情的废PET回收利用新技术,具有十分急迫的环境资源意义,关系到我国聚酯工业的可持续发展。

合分析了国内外现有解聚技术的基础上,本研究经过大量的实验及放大试验,提出一种新的醇碱联合解聚技术。该技术选择乙二醇、路易斯碱为复合解聚介质体系,在常压、≤180℃、30 min内即可快速解聚PET,同时解聚与分离解聚产物的工艺简化,使用常规设备,较小的投资和相对廉价的运行成本即可实施,成为一条适合国情的、区域性集中回收处理废PET的新途径。

1 醇碱联合解聚方法的技术特点

PET化学解聚回收TPA和EG是PET聚合的逆向反应。其解聚主要有水解法、甲醇醇解法、乙二醇醇解法^[5]、碱解法及酸解法^[6]。其中由于PET解聚产生的EG与反应介质水或甲醇形成互溶体系,使得回收EG必需经能耗高、投资巨大的精馏塔处理;同时由于水及甲醇沸点低,解聚反应温度高,因此水解法、甲醇醇解法均需高压下进行。乙二醇醇解法虽可实现常压,但反应时间长,一般需8~10 h,解聚不完全,仅能得到含单体、低聚体等多种物质的混合物,难以形成TPA单一产品,仅限于大型聚酯生产企业内部回收利用,国内少数乡镇个体企业采用碱法或酸法回收TPA,放弃EG回收,不仅不能实现整体回收利用,且大量排废,经济效益差,1997年后该法基本淘汰。

· 收稿日期:2000-05-27

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29977031)

作者简介:江涛(1956-),男,重庆市人,重庆大学副教授。主要研究方向:表面技术,资源综合利用。

本研究提出的醇碱联合解聚技术实际上是乙二醇解与碱解技术的有机结合。其优点主要表现在：(1)吸收了单纯乙二醇解工艺介质环境单一、可常压反应、以及碱解工艺解聚效率高、反应产物单一的优点。同时克服了醇解工艺反应速度慢、反应产物含有多级低聚体，以及碱解工艺的通常缺点，即单一碱解工艺副反应多、回收 EG 工艺复杂，技术经济差，需加压提高反应速度等；(2)因选择反应介质液相与解聚产物液相相同，从而避免了其它解聚方法中的占有主要基础投

资的精馏系统；(3)解聚产物固相即对苯二甲酸钠不溶于液相，使得后续分离提纯过程较为方便简化，投资规模及能耗大量降低。这些特点使我国区域化回收利用废 PET 的设想成为可能。

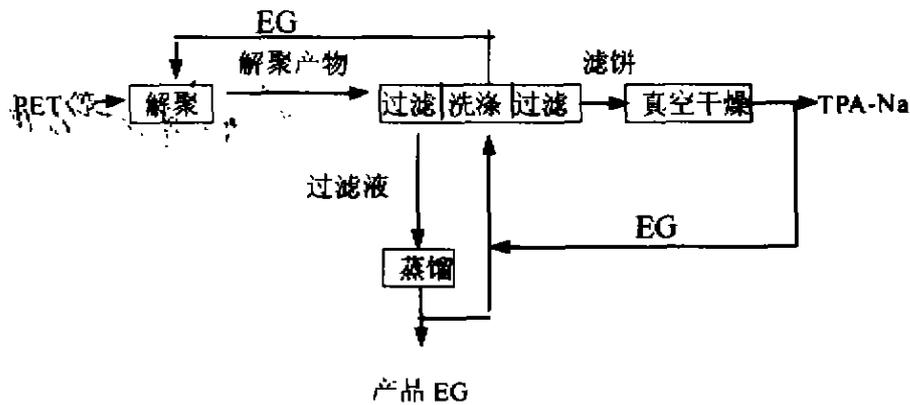
2 工艺流程及主要技术指标

2.1 工艺流程

醇碱法解聚废 PET 回收 TPA 及 EG 主要采取以下工艺流程，其中解聚过程是本技术关键。

① 废 PET → 破碎 → 清洗 → 烘干 → PET 片粒

②



③

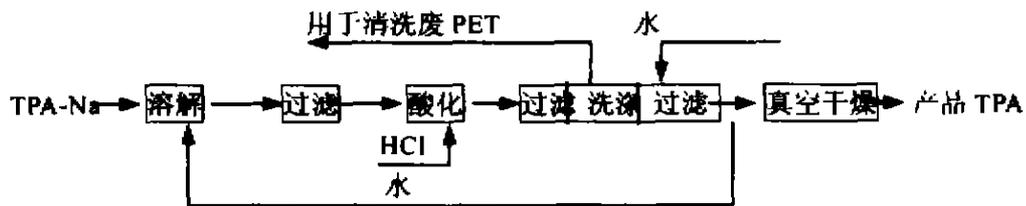


图 1 醇碱法解聚废 PET 工艺流程

由以上工艺可知主要设备有：塑料破碎机、滚筒烘干机、反应釜、蒸馏釜、密闭式加压耙式过滤机、旋叶式过滤机、真空耙式干燥机、油浴加热炉等等。

2.2 主要原料规格

- 1) 废弃聚酯饮料瓶、包装材料、废涤纶纤维等；
- 2) 盐酸：HCl 含量不小于 30%，工业级；
- 3) 碳酸氢钠：NaHCO₃ 含量不小于 99%，工业级；
- 4) 催化剂 ZnO，工业级一级品；
- 5) 反应介质 EG，工业一级品（可循环使用）。

2.3 主要技术经济指标

- 1) 在中试实验及工艺设计基础上，得出主要技术

经济指标如下：

- 2) PET 分解率 > 99%；
- 3) 产品 TPA、EG 回收率分别达到 98% 和 96%；
- 4) 产品质量达到现行化学合成生产 TPA 及 EG 公布的国家标准 SH1612-1-95, GB4649-93；
- 5) 年处理 2000 t 废 PET，设备投资约 300 万元，年产值约 1000 万元，利润率约 30%。

3 影响解聚速度和分解率的因素

3.1 影响解聚速度的因素分析

根据非均相反应动力学原理，在固定体系组成的

前提下,影响解聚速度的因素主要有:反应温度、PET粒大小。而在一定碱度条件下,与碱性强弱关系不大。例如分别采用 NaOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 及 NaHCO_3 作路易斯碱对解聚反应速度的影响并不明显。尽管解聚反应前后体系 PH 值明显呈逐步降低的现象,但只要所加入的碱量足够,对解聚速度就没有明显的变化。

反应温度对解聚速度的影响是最明显和直接的,这是因为 PET 在常温下,不能溶解在 EG 中,碱在 EG 中溶解度也很低,但随着温度的升高 PET 在 EG 中产生一定溶胀,碱在 EG 中溶解度也明显提高。而反应速度的快慢主要取决于 PET 与 EG 或 -OH 接触的表面积的大小,由于 PET 树脂结构规整,内聚能较大,升温可克服内聚能,促使 PET 溶胀,进而增加了接触表面,由于温度的提高,有利于分子的活化,从而克服反应活化能的阻力,对解聚速度起着最直接的影响。见表 1。

表 1 温度对解聚速度的影响
(均达到 95% 以上分解率)

温度 $\theta / ^\circ\text{C}$	160	170	180	190
所需时间 t / min	75	45	15	5

PET 片粒越小,其比表面越大,因此 PET 片粒越小,其解聚速度越快。实验表明 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 废 PET 片粒与 PET 废丝在相同条件下解聚,达到相同分解率(即 160°C , $>98\%$ 时)后者所需解聚时间约仅为前者的 $1/3$,即为 25 min。从未分解的 PET 残渣中发现 PET 片粒变得很薄,表现呈乳白色腐蚀状,这也说明 PET 的分解反应是从与外界接触表面开始进行的。PET 碎片太大,不仅影响解聚速度,同时不利于体系充分搅拌,但太小粉碎成本较高。实验中使用的 PET 碎片尺寸一般为 $2 \sim 5 \text{ mm}$ 大小。

3.2 影响分解率的因素分析

PET 分解率是解聚体系的热力学指标,在固定体系成分前提下,影响分解率的因素取决于碱的过量程度、反应时间、搅拌状态、温度及 pH 值。

实验发现用理论计算量的 NaHCO_3 参与分解反应,即使延长反应时间一倍以上仍然不能达到 PET 完全分解,在过滤残渣中,还能找到 PET 未分解残片,但当用量超过理论用量 3% 时,则分解率可接近常数。见表 2。

表 2 碱过量程度对分解率的影响

碱过量程度 / %	0	2	3	5	7
分解率 / %	86	97	99	99	99

(解聚温度 180°C 下,反应时间 40 min)

观察表 1 数据表明:温度越高,解聚速度越快,达到预期分解率所需反应时间越短,反之亦然。温度的高低,决定了达到解聚平衡所需的时间,当体系已达到解聚平衡时再延长反应时间是不能提高分解率的。但本体系中由于同时存在 EG 与碱,且两者均过量使用,因此只要反应温度超过临界值,延长反应时间总是可以提高分解率直至 100% 的,这是因为碱解反应生成的 $\text{TPA} - \text{Na}$ 从解聚反应体系中分离出来,从而促使反应向解聚方向进行。

实验表明体系解聚温度越高反应时间越长,虽然对提高分解率十分有利,但可能导致副反应发生,即体系颜色加深,这对后续除杂、提纯产品十分不利。因此解聚体系的最高温度及相应温度下的反应时间必须加以控制。当然影响体系颜色加深的另一直接因素是体系碱度,而体系的碱度则是由体系的成分组成决定的。有关解聚体系的成分组成及体系副反应问题将另文阐述。在本解聚体系中,最高解聚温度 $\leq 186^\circ\text{C}$,在 $180 \sim 186^\circ\text{C}$ 反应时间 1 h 内,解聚产物色度对后续脱色工艺均不会造成太大影响。因此确定该解聚体系解聚最高温度 $\leq 186^\circ\text{C}$ 。实际工艺参数可定为:温度范围 $175 \sim 180^\circ\text{C}$ 、解聚反应时间 $\leq 40 \text{ min}$,可使 PET 分解率 $\geq 99\%$,而色度较低,肉眼不能觉察,可满足后续工艺要求。由此可见,醇碱联合法提高了解聚速度,不仅仅是提高工效、节约能源,而且可以减少有色物质生成,从而控制有色物质产生总量。

搅拌状态的好坏关系到体系均匀性,一方面是温度的均匀,另一方面是物料均匀。因此搅拌状态对分解率的影响实际也反映出碱过量程度与温度对体系的影响。体系中反应介质 EG 的用量影响体系的稠度,从而影响体系搅拌状态。另外 PET 碎片太大,也对搅拌状态产生一定影响。体系 PH 值对分解率的影响实际上也是 NaHCO_3 过量程度对分解率的影响,这是因为只有在碱性环境下才能有利于碱解产物的形成,由于形成碱解产物对苯二甲酸钠本身是不可逆的,且不溶于 EG,使得形成的碱解产物十分有利于解聚反应的进行。对 PH 值的要求相应降低,实验发现解聚反应终点 pH 值能维持在 7.5 以上时,对分解率均不构成明显影响。

从以上分析可知,影响 PET 分解率的主要因素如 NaHCO_3 过量程度、反应温度、pH 值均存在一个临界值,当某个因素超过临界值以后,PET 分解率则主要由其它因素决定,但反应温度对分解率的影响更具有决定意义。

4 结论

1) 以 EG、路易斯碱为反应介质解聚 PET, 可实现常压、快速、彻底解聚 PET, 且后续分离提纯工艺设备简化。它有效吸收了乙二醇醇解法及碱解法的主要优点, 避免了主要缺点, 成为一种新的废 PET 回收利用方法;

2) 醇碱联合解聚体系的解聚速度与分解率主要受反应温度、废 PET 比表面、 NaHCO_3 过量程度等因素的影响。

参考文献:

- [1] 江涌. 聚酯瓶回收制备再生纤维[J]. 合成纤维工业, 1997, 20(3): 41-42.
- [2] 能远凡. 用 PET 废料制备 DOTP 新工艺研究[J]. 聚酯工业, 1997, (3): 20-26.
- [3] 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.
- [4] 林红梅. 国外废塑料化学回收技术的进展[J]. 化工时刊, 1996, 10(11): 15-17.
- [5] ROSEN B I, GROVE M. Preparation of Purified Terephthalic Acid from Waste Polyethylene Terephthalate [P]. USP 5,095,145, 1992-03-10.
- [6] 杨治伟. PET 在 EG 中的醇解反应[J]. 北京服装学院学报, 1994, 14(1): 29-32.

New Technology of Depolymerising Waste PET

JIANG Tao, YANG Guang, WU Li-mei

(Research Ctr. -Resource Comp. Util. Engr., Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The technology of depolymerizing waste PET by uniting the ethandiol and the Luis alkali as reacting medium can make it true quickly and completely depolymerizing waste PET to TPA and EG for recycle at 180°C and at the normal atmosphere pressure within 40 minutes. The depolymerisation rate exceeds 99% and the recovery rates reach 98% and 96% respectively. The qualities of the TPA and EG live up to the national standard accordingly. The study shows that depolymerizing system is affected by reacting temperature, the surface area of PET and the excess of Luis alkali. This research provides a new technology of less investment and high efficiency for recycle-using waste PET regionally.

Key words: waste PET; depolymerisation; technology

(责任编辑 钟学恒)

·下期论文摘要预告·

齿轮齿面电蚀机理的探讨

贺泽龙¹, 韦云隆¹, 张光辉¹, 胡高举¹, 曹兴进², 朱孝录²

(1. 重庆大学机械工程学院, 重庆 400044; 2. 北京科技大学, 北京 100083)

摘要: 描述了齿轮齿面电蚀失效的微观形貌特征条形花样和云形花样, 建立了非接触放电电蚀模型和接触放电电蚀模型来阐述了齿面电蚀产生的机理。在齿面间的极间电压较高、润滑油膜形成较好的情况下产生非接触放电电蚀; 在齿面间的极间电压较低、润滑油膜形成比较差的情况下产生接触放电电蚀。电蚀和摩擦磨损的共同作用加速了齿轮的失效。

关键词: 电蚀形貌; 非接触放电电蚀模型; 接触放电电蚀模型; 电蚀摩擦磨损