

1974-77

文章编号:1000-582x(2000)05-0074-04

醇碱联合解聚废聚酯的机理分析

杨光, 江涛, 武丽梅

(重庆大学资源综合利用工程研究中心, 重庆 400044)

X783205

摘要:指出 PET 在 EG 和路易斯碱同时存在下, PET 的解聚反应是醇解反应与碱解反应相互协同、互为促进的过程, 其解聚速度与解聚率得到显著提高, 解聚及回收 TPA、EG 工艺条件简化。实验表明在常压、180 ℃、30 min 内, PET 解聚率可达 99%, 其解聚产物的颜色深浅主要受体系碱度、反应温度和反应时间的影响, 通过选择不同的路易斯碱、调整解聚工艺条件可有效控制有色物质的生成总量。

关键词:废 PET; 解聚; 机理

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

聚酯(PET)的广泛应用不仅消耗大量的石油资源,而且造成愈来愈严重的环境污染^[1]。PET的化学解聚回收合成PET的初始物料TPA及EG,形成资源的循环利用,是实现聚酯工业可持续发展战略的重要途径之一。

在已研究或工业应用的PET化学解聚回收方法中,主要有(1)用纯水在高温、高压下将PET水解为TPA和EG;(2)用无机酸或脂肪酸将PET酸解为TPA;(3)用NaOH或NaHCO₃将PET碱解为TPA的钠盐,然后用无机酸析出TPA^[2,3];(4)用甲醇在高温高压下将PET醇解为DMT和EG;(5)用EG将PET醇解为BHET及低聚体^[4]。这些方法均可能存在某些缺陷,如高温、高压、副反应多、反应速度慢、解聚不完全、EG回收困难、投资规模巨大、要求较为完善的社会化回收系统、经济效益差等等。在我国化学解聚回收PET尚未形成工业应用。

本研究结合EG醇解与碱解特点,以EG、路易斯碱为复合解聚体系,形成了一种独特的不同于上述单一解聚方法的废PET化学解聚工艺,实验表明这种醇和碱复合的解聚体系可常压、快速、彻底,相对低温解聚PET,实现TPA及EG的整体回收。本文将讨论该方法的解聚机理、解聚体系组成及副反应控制。

1 试验方法

1.1 原料

PET:由废聚酯饮料瓶经粉碎清洗得到(2 mm~3 mm)碎片;路易斯碱:NaOH(片碱)、Na₂CO₃、NaHCO₃均为工业级;液相介质EG:工业一级品;催化剂:ZnO工业一级品。

1.2 PET解聚实验

将PET、路易斯碱、EG、催化剂一同按比例加入到带有温度计、冷凝回流装置、搅拌装置、控温装置的三口瓶中,加热、搅拌、回流。当体系温度升到135 ℃时,体系开始变得浑浊,继续升温反应,PET逐步分解,至180 ℃恒温30 min,PET分解完毕,体系呈白色稠浆状。经过滤、干燥、溶解、酸化、洗涤、蒸馏等工艺过程可获得EG和TPA产品。

2.3 分析与测试

PET分解率为:解聚产物经冷却、水溶解、过滤、烘干后的重量与未分解PET重量,解聚前后PET的重量差除以解聚前PET重量即为相应解聚条件分解率。解聚产物色度:解聚产物经冷却、计量、水溶解后,采用GB/T3143标准测定,单位为铂-钴色号。

2 结果与讨论

2.1 PET醇碱联合解聚机理分析

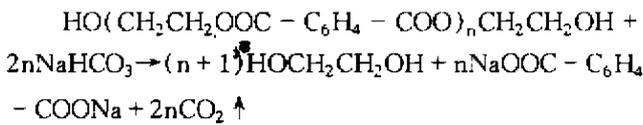
PET醇碱联合解聚是指PET在EG及路易斯碱同时存在,且EG与路易斯碱至少均不低于单独解聚

收稿日期:2000-05-17

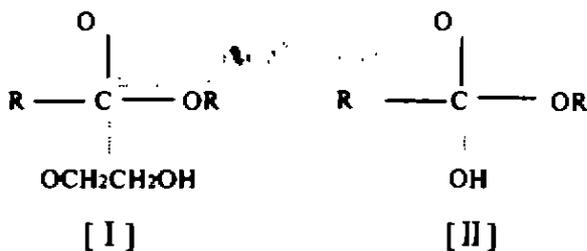
基金项目:国家自然科学基金资助项目(29977031)

作者简介:杨光(1963-),男,重庆市人,重庆大学副教授。主要研究方向:化学、环境科学。

反应(EG 醇解或碱解反应)所需的化学应当量的解聚反应。由于实验证实了 PET 的解聚产物为碱解产物形式,因此 PET 醇碱联合解聚的表现化学反应方程式可用下式表示,与碱解化学方程式相同。反应初加入的 EG 不被消耗,可循环使用。



在 EG 与碱同时存在下,当温度超过 135 ℃ 后,解聚反应以醇解或碱解机理发生的可能性均是存在的。醇解与碱解机理的第一步均是 PET 酯基形成微观 4 面体结构中间的产物 [I]、[II]。



这一步均为动力学控制步骤,起决定作用的因素在于 [-OH]、[-OCH₂CH₂OH] 亲核基团的亲核能力大小、空间位阻、离子浓度以及形成离去基团的稳定性。尽管 [-OH] 比 [-OCH₂CH₂OH] 在空间位阻、离去基团的稳定性方面更优越,但碱在乙二醇中不溶,使 [-OH] 浓度较小。特别是使用广义碱(即路易斯碱)时,浓度可能很低,使得 EG 相对浓度极大,而且因解聚反应属非均相反应,反应初期反应界面的接触是最主要矛盾,作为液相的 EG 其反应机会显然更大,因此反应初期发生醇解机理的机率较碱解机率大,见图中 b 线 AB 段。

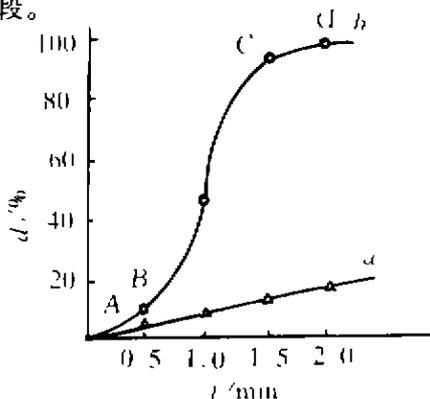


图 1 分解率与反应时间关系
温度范围: 160 ~ 165 ℃

a: PET + EG + ZnO b: PET + EG + NaOH + ZnO

随着反应时间的进行, PET 被 EG 溶胀,并发生部分醇解。醇解产物甚至在一定温度下溶解在 EG 中,

反应界面被迅速增加,这时的路易斯碱和 EG 的存在使碱解、醇解都更易进行,相互促进,加速反应,见图中 b 线 BC 段。

由于碱解反应的不可逆性,使得醇解产物进一步发生碱解反应,而且醇解产物比内聚能较大的 PET 大分子更易发生碱解,这也移动醇解反应的平衡点导致碱的大量消耗。同时体系 PET 量减少,EG 量增多,体系重新回到以 EG 醇解为主的分解 PET 机理上,而体系中少量的碱主要消耗在分解醇解产物上,见图中 b 线 CD 段。

另一方面在研究 EG 醇解机理中,为克服解聚速度慢,常使用催化剂,有关醇解催化剂前人已有大量的研究,它们可以是碱金属、碱土金属和 Al、Mn、Sb、Sn、Zn 等元素的氧化物、氢氧化物、胺基化合物、钛酸酯及有机酸盐等,其用量一般在 1% 以下,显而易见,这些催化剂绝大部分为路易斯碱。因此可以说在某种意义上,EG 醇解的催化机理就是醇碱联合解聚机理。它们的区别仅仅在于路易斯碱的用量不同,当用量提高到可全部形成碱解解聚产物所需的化学当量时,这种量的变化带来了质的飞跃。

由此可见醇碱联合解聚 PET 方法是乙二醇醇解与碱解原理的有机结合,是乙二醇催化解聚 PET 方法的发展延伸,这一新的解聚方法实现了 PET 的常压、快速、彻底、相对低温的解聚。

2.2 解聚体系的副反应控制

醇碱联合解聚 PET 体系随着某些因素的变化,可能产生一些有色物质,使解聚产物表现为浅黄、黄色、红色、红棕色,直至凝胶物。这些有色物质的总含量尽管很低甚至不能影响 TPA、EG 的含量单项指标,但如不采取脱色措施,将导致产品色度指标不合格。有色物质的来源正是体系副反应所致。

由于这一实验现象与 PET 热氧降解反应现象相似。因此,将体系有色物质产生的过程暂且认为是 PET、EG 在碱性条件下的热氧反应所致。根据 PET 热氧降解的自由基机理,本体系在常压敞开及碱性状态下要完全避免热氧副反应的发生就存在相当困难。为此,控制体系副反应的基本思路如下:将醇碱解聚反应与产生有色物质的副反应看成相互竞争的反应,找出影响各自反应的主要因素,在副反应不利的条件下,尽可能加速醇碱反应过程,是对副反应产物最直接的总量控制。

经过大量实验,得出以下基本结论:

1) 体系碱度越高,颜色越深。使用不同路易斯碱,颜色深浅程度次序为: NaOH > Na₂CO₃ + H₂O >

NaHCO₃;

2) 体系温度越高,颜色越深。当使用 NaOH 时,体系从室温升至 150~160 ℃,开始变色;使用 Na₂CO₃ + H₂O,体系从室温升至 170~180 ℃,开始变色。

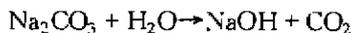
3) 体系高温反应时间越长,颜色越深,当使用 NaHCO₃ 时,体系约在 170~180 ℃,30 min 后开始有色。

根据这些实验结果,即为控制体系副反应提供了依据。主要通过对体系成分组成及解聚的温度和时间条件选择,去实现控制体系副反应,而不采用传统的隔氧、添加抗氧化剂方法控制体系副反应。传统方法将增加解聚成本,同时增加解聚工艺的复杂度。

2.3 解聚体系的选择与确定

理论上能提供 -OH 的碱、盐均可成为醇碱联合解聚体系中的“碱”的成分,但从经济上考虑,并且还有附加形成对苯二甲酸盐的可溶性条件,则可供选择的碱并不多。一般来说只是碱金属氢氧化物,如 NaOH、KOH 等。碱土金属氢氧化物如 Ca(OH)₂、Mg(OH)₂ 更价廉,但形成的对苯二甲酸盐或镁盐不溶于水,对后续除杂工艺不利,故不予以选择。

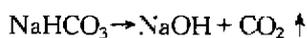
为降低成本,更易于安全使用和贮存,试验发现,用 Na₂CO₃ 代替 NaOH 解聚 PET,在相同条件下 PET 分解率低,且分解产物也不能达到预期要求,为达到预期分解率,从表观分解化学方程式出发,我们设想将与 Na₂CO₃ 等摩尔 H₂O 加入,形成如下方程式:



不管这个方程的热力学条件多么不利,但可认为 Na₂CO₃ + H₂O 在一定条件下可以起到与 NaOH 相同的作用。

实验证明,用 Na₂CO₃ + H₂O 完全可以代替 NaOH,但该体系新出现的问题是:由于 H₂O 的加入导致 EG 沸点降低,这将使体系升温困难;同时 H₂O 和 EG 蒸汽逸出引起 EG 损失。因此加入的 H₂O 难于定量控制,加入过多会影响最终 EG 产品含水超过相应国家标准,加入过少又影响分解率。

综合多种因素分析和实验,选择 NaHCO₃ 作为醇碱联合解聚体系中“碱”的成份具备一定合理性。NaHCO₃ 解离如下式:



上述两个方程式表明 NaHCO₃ 可以起到与 NaOH 或 Na₂CO₃ + H₂O 相同的作用,NaHCO₃ 碱度低,对控制体系副反应十分有利,且价格低,CO₂ 作为气体逸出

几乎不引入杂质,同时水合成分稳定。

表 1 NaHCO₃ 不同温度(θ)、时间(t)下未分解百分数(%)

| 温度/℃ | t/min | | |
|------|----------------|-------|-------|
| | 10 | 15 | 20 |
| 160 | 79.37 | 61.00 | 60.04 |
| 175 | 68.03 | 34.84 | 12.48 |
| 190 | 34.86 | 0.96 | 0 |

从表 1 中可见 NaHCO₃ 的分解量及温度、时间,与实验测定的 PET 解聚温度与时间要求较为吻合。

为克服解聚过程升温时期即醇解诱导期反应速度慢的特点,体系中再加入醇解反应催化剂 ZnO,使得解聚体系初期在 ZnO 作用下,利用过量 EG 迅速溶胀 PET,增加反应界面快速发生醇解反应断裂 PET 长链,分解 PET 为低聚体,然后形成碱解和醇解相互协同、相互促进的分解环境,最终成为碱解产物的形式。催化剂的使用在固定反应时间下得到 PET 高分解率是十分有利的。

表 2 解聚体系的成分组成比例

| 序号 | 名称 | 规格 | 用量比 |
|----|--------------------|----------------|-----------|
| 1 | 废 PET | 3 mm × 3 mm 片状 | 1 |
| 2 | EG | 工业级一级 | 2.5~5.5 |
| 3 | NaHCO ₃ | 工业级一级 | 0.86~0.92 |
| 4 | 催化剂 ZnO | 工业级一级 | ≤0.005 |

经实验比较分析,解聚体系的成分组成比例确定如表 2。

按表 2 解聚体系组成,采用表 3 反应条件。

表 3 解聚条件

| 温度/℃ | 室温-165 | 165-175 | 175-180 |
|--------|--------|---------|---------|
| 时间/min | 尽快 | 45 | 15 |

所得解聚产物为白色稠状浆体(如本身 PET 有色除外),肉眼不能分辨出有色物质存在,经检测分析不仅 PET 分解率 ≥ 99%,且解聚产物最大溶解度的水溶液铂钴色度也可控制在 30 号以内,达到了预期目的。整个实验过程平稳、简单、重复性好。

3 结论

1) 醇碱联合解聚 PET 是醇解反应与碱解反应相互协同、相互促进的解聚机理,使得解聚反应实现了常压、快速、彻底及相对低温;

2) 路易斯碱的选择及解聚条件的控制可减少有

色物质产生总量, 催化剂的使用可提高单位时间的 PET 分解率。

参考文献:

[1] 李绍英. 聚脂废料的再生利用[J]. 河北轻化学学报, 1996,17(4):21-23.

[2] 雅克·贝扎里亚. 制备对苯二甲酸盐或对苯二甲酸的方法[P] 1066056.1992-11-11

[3] ROSEN B I. GROVE M. Preparation of Purified Terephthalic Acid From Wast Polyethylene Terephthalate[P] USP5,095,145.10,1992-03-10

[4] 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.

Research on Mechanism of Depolymerizing Waster PET by Uniting the Ethandiol and the Luis Alkali

YANG Guang, JIANG Tao, WU Li-mei

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

Abstract: The research shows that the depolymerizing reaction of waste PET is a synergetic and accelerated process that alcoholysis and alkaline hydrolysis act each other under the condition of excessive ethandiol and Luis alkali existing together. The enhancement of depolymerisation rate and depolymerizing speed are very remarkable. The process conditions of depolymerizing waste PET and recovery TPA and EG are oversimplified. The depolymerisation rate exceed 99% at the normal pressure and 180 °C in 15 min. The product of colored substance in depolymerizing system is affected by alkaline degree, reacting temperature and reacting time. It can be controlled effectively by choosling different Luis alkali and adjusting the process conditions of depolymerisation.

Key words: waste PET; depolymerizing; mechanism

(责任编辑 钟学恒)



(上接 52 页)

Belief Network Classifier

XING Yong-kang, SHEN Yi-dong

(College of Computer Science, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Classification is an important research area in Artificial Intelligence, which has a broad-range of applications such as pattern recognition, diagnosis, data mining, and so on. A best classifier can be built by using belief networks. This paper mainly discusses how to build the Naive Bayes classifiers, the Augmented Naive Bayes classifiers, and the General Belief Network classifiers. Their respective advantages and shortcomings also be shown by a detailed comparison.

Key words: classifier; belief networks; machine learning

(责任编辑 吕赛英)