

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.05.027

# 乙二醇醇解回收PET产物BHET的高值化应用

侯秋飞, 王聪, 王艳玲, 程振锋, 汪万强

(湖北文理学院食品科学与化学工程学院, 湖北襄阳 441053)

**摘要:** 综述了乙二醇醇解回收聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的反应产物双(2-羟乙基)对苯二甲酸酯(BHET)的多元化应用研究进展。介绍了乙二醇醇解法在PET化学回收中的优势,包括反应条件温和、副产物少、环境友好等特点,并回顾了BHET的纯化技术,如重结晶、离子交换树脂脱色等方法。分析了BHET重新聚合为再生PET的工艺条件及产物性能,指出通过优化催化剂和反应参数可制备与原生PET性能相近的再生材料。此外,介绍了BHET在制备聚氨酯、共聚酯等高分子材料中的应用,以及合成分散染料、塑化剂、1,4-环己烷二甲醇等高附加值化学品的途径。进一步分析了影响BHET利用效率的关键因素,并展望了未来的研究方向。

**关键词:** 聚对苯二甲酸乙二醇酯;乙二醇醇解;化学回收;聚酯;废弃塑料

**中图分类号:** TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)05-0227-06

## High-value applications of BHET derived from glycolysis of recycled PET with ethylene glycol

HOU Qiufei, WANG Cong, WANG Yanling, CHENG Zhenfeng, WANG Wanqiang

(School of Food Science and Chemical Engineering, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang 441053, China)

**Abstract:** This paper reviews the progress in the diversified applications of bis (2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET), the product of the glycolytic depolymerization of recycled polyethylene terephthalate (PET) with ethylene glycol. The advantages of the glycolysis method in the chemical recycling of PET were briefly outlined, including mild reaction conditions, fewer by-products, and environmental friendliness. Additionally, purification techniques for BHET, such as recrystallization and decolorization using ion-exchange resins, were summarized. The process conditions and product performances of repolymerizing BHET into regenerated PET were analyzed, highlighting that the optimization of catalysts and reaction parameters can yield regenerated materials with properties comparable to those of virgin PET. Furthermore, the applications of BHET in synthesizing polymeric materials such as polyurethanes and copolyesters, as well as its use in producing high-value chemicals like disperse dyes, plasticizers, and 1, 4-cyclohexanedimethanol, were discussed. Key factors influencing the utilization efficiency of BHET were examined, and future research directions were proposed.

**Keywords:** poly(ethylene terephthalate); glycolysis; chemical recycling; polyester; waste plastics

塑料制品为现代社会提供了极大的便利,但其废弃物累积所带来的环境压力日益凸显,使得塑料回收技术成为全球研究热点之一。作为一种性能优异的热塑性聚酯材料,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)因其无毒、无味,以及优良的化学稳定性、热稳定性和力学性能,被广泛用于纺织品、食品包装等领域。废弃PET的回收利用技术可分为物理回收<sup>[1]</sup>、化学回收<sup>[2]</sup>和生物回收<sup>[3]</sup>,其中,PET的化学回收主要是指采用水解、醇解、氨解、氢解等方法把PET解聚为单体,进而实现PET的闭环再生<sup>[4]</sup>或转化为其他高附加值化学品<sup>[5]</sup>。乙二醇

醇解法(如图1所示)可以把PET在过量乙二醇(EG)的作用下解聚为双(2-羟乙基)对苯二甲酸酯(BHET),因其反应条件温和、副产物少且无需使用挥发性试剂或强酸强碱等特点,被认为是最具工业应用前景的PET化学回收技术之一<sup>[6-7]</sup>。通常无催化剂时PET的乙二醇醇解非常缓慢,常压下加热回流8 h后仍存在大量未反应的PET瓶片。加压能够促进反应的进行,但对设备和工艺操作都有更高的要求,为了在常压下解聚PET,通常需要引入各种催化剂。针对废弃PET回收方法中的乙二醇醇解,国内外研究者做了很多工作,开发了诸

**基金项目:** 湖北省自然科学基金联合基金项目(2024AFD037),中国石油和化学工业联合会科技指导计划(2024)

**通信作者:** 侯秋飞,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为有机高分子功能材料

**收稿日期:** 2026-03-23

**引用格式:** 侯秋飞,王聪,王艳玲,等. 乙二醇醇解回收PET产物BHET的高值化应用[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(5): 227-232.

HOU Qiufei, WANG Cong, WANG Yanling, et al. High-value applications of BHET derived from glycolysis of recycled PET with ethylene glycol[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(5): 227-232.

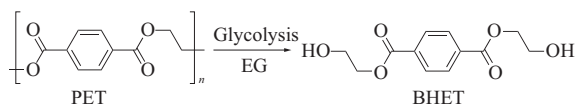


图1 PET的乙二醇醇解

Fig. 1 The glycolysis of PET

如金属盐、金属氧化物等无机催化剂,有机碱、有机盐等有机催化剂,以及离子液体、低共熔溶剂等众多不同的催化体系<sup>[8]</sup>,同时,围绕醇解产物BHET的利用开发了很多不同的应用途径<sup>[9]</sup>。针对使用乙二醇醇解法对废弃PET进行化学回收时生成的产物BHET,本文系统综述了该产物的多元化应用途径,并对影响PET再生利用效果的关键因素进行了探讨,以期对废弃PET的高效回收与高值化应用提供借鉴和参考。

### 1 醇解产物BHET的纯化

吕兴梅课题组利用静态法测定了BHET在甲醇、乙醇、乙二醇、水以及乙二醇/水混合溶剂中的溶解度,实验结果用理想溶液模型、 $\lambda h$ 模型、Apelblat模型、Wilson方程等进行了关联,并基于Van't Hoff方程计算了溶解过程的焓变、熵变以及吉布斯自由能等参数,为BHET的结晶工艺提供了基础数据<sup>[10]</sup>。随后,该课题组开发了一种BHET的脱色工艺,发现以乙酸乙酯为溶剂进行重结晶可以脱去97.5%的模型染料杂质,远高于利用活性炭的物理吸附工艺。由于分散染料在乙酸乙酯中的高溶解度,在成核和晶体生长过程中几乎不发生沉淀,只在晶体表面有少量吸附,该方法也可用于黑色PET醇解产物的提纯<sup>[11]</sup>。同时,该课题组考察了离子交换树脂在BHET脱色中的应用,筛选了八种不同的离子交换树脂,发现树脂D201性能最好,同时具备高的脱色效率和产品保留率,在最优条件下,染料脱除率超过99%,BHET保留率达到95%<sup>[12]</sup>。

### 2 BHET重新聚合为PET

BHET可直接聚合为PET,或者先转化为对苯二甲酯(DMT)、对苯二甲酸(TPA)等单体,然后再聚合为PET。Hu等<sup>[13]</sup>考察了PET的乙二醇醇解及再生情况,首先,以乙酸锌成为催化剂,在反应温度196℃、反应时间1h、EG/PET质量比3、催化剂用量0.2%的条件下,使PET醇解转化率达到100%,BHET收率达到80%。然后分别以纯化后的BHET或直接以混合的醇解产物为原料制备了两种再生的PET,通过热重(TG)分析、核磁共振(NMR)、特性黏度等测试表明再生PET与原生PET具有相似的热稳定性、化学结构和分子量,此外,再生PET较原生PET具有更高的羧基含量,直接以混合的醇解产物制备的再生PET具有较高的黄度指数和二乙二醇(DEG)含量。

Kaiho等<sup>[14]</sup>考察了有机盐催化的BHET聚合为PET的反应(270℃、减压),有机盐由相应的有机酸(如甲磺酸、三氟乙酸等)和有机碱(如1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯、4-二甲氨基吡啶等}合成得到,发现有机酸和碱组分之间的酸解离常数负对数的差值( $\Delta pK_a$ )与有机盐的热稳定性密切相关,通常 $\Delta pK_a$ 值越大,有机

盐的热稳定性越好。大部分被研究的有机盐均能催化BHET聚合为高分子量的PET聚合物[数均分子量( $M_n$ ) $\geq 15$  kg/mol],聚合物的性质受有机盐热稳定性的影响,离解产生强酸会导致二聚副反应生成醚键,离解产生碱会导致聚合物变色,有机强酸和有机强碱组合而成的稳定有机盐是最合适的催化剂,TBD盐(如TBD:对甲磺酸)表现出最好的催化性能。此外,该有机盐催化剂还可用于PET乙二醇醇解反应,前述合成的PET中残留有催化剂,在过量EG作用下,PET可直接解聚为BHET。

Yang等<sup>[15]</sup>利用Mn/Zn催化剂完全解聚PET生成BHET,收率93.6%,并把BHET重新缩聚为再生PET(rPET),rPET表现出与商业PET相似的分子量、热稳定性和流变性质。通过评估实验室规模的5.0 g级工艺和模拟的1吨级工艺,发现该回收策略表现出较好的能效和技术经济可行性,实现了PET的闭环回收利用。

### 3 BHET用于制备聚氨酯

聚氨酯是由多元醇与多异氰酸酯聚合而得的一类高分子材料,凭借其优异的力学性能、耐磨性和可调性,广泛应用于泡沫塑料、弹性体、涂料、胶黏剂、合成皮革等领域,废弃PET的醇解产物可替代或部分替代传统多元醇合成聚氨酯,Chaudhary等<sup>[16]</sup>在微波条件下,以乙酸锌为催化剂,使PET与EG、DEG、聚乙二醇(PEG)200、PEG600、PEG1000、PEG1500等二元醇反应,发现随着二元醇分子量的增加,醇解反应活性下降,生成的系列聚酯多元醇可以与二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)反应,得到聚氨酯泡沫,运用多种技术手段考察了聚氨酯泡沫的物理、力学和结构性质,发现聚氨酯泡沫的抗压强度随二元醇分子量的增加而降低。Li等<sup>[17]</sup>利用废弃PET织物乙二醇醇解得到的BHET,与MDI聚合生成了聚氨酯泡沫,发现所得聚氨酯泡沫表现出阻燃性,其极限氧指数( $\geq 23.27\%$ )远高于普通的聚氨酯泡沫(16%~18%),辅以适量的甲基膦酸二甲酯,极限氧指数可达到27.69%。

吕兴梅课题组以非金属的离子液体1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐[Emim][OAc]为催化剂,乙二醇醇解PET产物为原料,加入胆碱二氢磷酸盐[Chol][DHP]作阻燃剂,一锅法制备了水性聚氨酯(WPU)。在优化条件下,WPU的 $M_n$ 高达23 703 g/mol,总热释放量(THR)降低44.86%,极限氧指数升至31.5%<sup>[18]</sup>。Wang等<sup>[19]</sup>以乙二醇醇解PET得到的BHET为原料,合成了具有良好力学性能、热稳定性、自愈能力的聚氨酯弹性体,通过优化碳纳米填料的加入量可以实现820 S/m的高导电性,所得复合材料可用作柔性超级电容器器件的支撑电极,五次切割-自修复循环后,超级电容器保留初始电容的94.3%,机械弯曲1 000次后,保留初始电容的95.1%。

### 4 BHET用于制备共聚酯

#### 4.1 制备不饱和聚酯

在聚酯结构中引入不饱和基团,可以制备不饱和聚酯,Abdullah等<sup>[20]</sup>以废弃PET乙二醇醇解后的产物为原料,与马来酸酐1:1(物质的量比)反应得到了不饱和聚酯树脂,该液

态树脂可与椰子纤维作用,固化后形成聚酯增强的椰子纤维复合材料。Xiang等<sup>[21]</sup>在PET乙二醇醇解后的反应液中直接加入马来酸酐和邻苯二甲酸酐,然后缩聚生成不饱和聚酯树脂,该树脂通过真空浸渍然后固化可改性木材,在最佳条件下,改性后的樟子松抗压强度提高52.1%,吸水率从103.8%降至42%。Wu等<sup>[22]</sup>提出了一种将PET乙二醇醇解产物全流程升级转化为不饱和聚酯树脂的方法,PET醇解采用钛酸四丁酯为催化剂,在低催化剂用量(质量分数0.25%)条件下,于190℃反应2.5 h即可实现97.3%的PET转化率。所生成的单体、低聚物与过量醇解剂无需纯化处理,直接作为制备不饱和聚酯树脂的原料,通过调控不饱和聚酯树脂配方,可有效调节其黏度、凝胶时间、放热峰及力学性能,最终产物展现出41.5 MPa的拉伸强度、17.1 GPa的拉伸弹性模量以及优异的耐酸碱性。此外,技术经济分析证实,该PET升级回收策略具备显著的经济效益与工业化应用前景。

Karkanis等<sup>[23]</sup>用DEG解聚PET,得到低聚酯二醇(PET-GLY),然后通过甲基丙烯酸化反应将其中的羟基转化为甲基丙烯酸酯基团,制得了二甲基丙烯酸酯化低聚酯(PET-GLY-DM)(如图2所示)。此后,将PET-GLY-DM与双酚A双甲基丙烯酸缩水甘油酯(Bis-GMA)和三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)共混制备了光固化牙科树脂,以实现传统光固化牙科树脂Bis-GMA含量的逐步替代。研究结果证实,源自废弃PET醇解的PET-GLY-DM树脂是一种有前景的光固化牙科树脂,具有更低的双酚A释放和更优的耐水性。

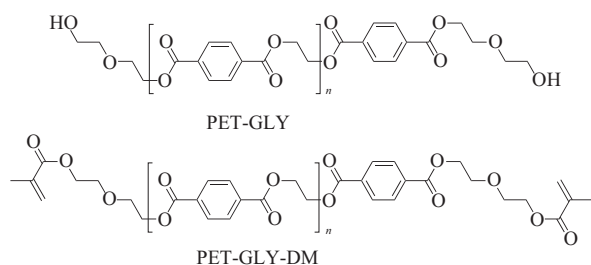


图2 PET-GLY和PET-GLY-DM的结构

Fig. 2 Structures of PET-GLY and PET-GLY-DM

#### 4.2 制备嵌段共聚酯

把PET醇解得到的低聚物与其他聚合物共聚可以制备嵌段共聚酯,Mejjati等<sup>[24]</sup>以BHET醇解PET制备了两端为羟基的PET低聚物,然后与两端为羧基的聚己内酯(PCL)低聚物反应,得到多嵌段共聚酯,发现多嵌段共聚酯的分子量受催化剂以及PCL低聚物分子量的影响,催化剂钛酸四丁酯的使用能够提高共聚酯的分子量,而PCL低聚物分子量越大其生成的共聚酯分子量越小。2026年,Liu等<sup>[25]</sup>报道了一种利用双螺杆挤出系统,在乙二醇和乙酸锌催化剂作用下,高效连续乙二醇醇解废弃PET的策略,将解聚产物进一步与聚四亚甲基醚二醇(PTMG)共聚,合成了共聚醚酯(PETMG)。通过调控二者比例,所得PETMG表现出优异的韧性,断裂伸长率达到1 102%,冲击强度为105.6 kJ/m<sup>2</sup>。与传统方法相比,该策略显著提升了加工效率并缩短了反应时间,为废弃

PET的高价值升级回收提供了可持续途径。

#### 4.3 制备离子性聚酯

在聚酯结构中引入离子性基团,可赋予聚酯离子染色,以及水溶性等性能。Lu等<sup>[26]</sup>以废弃PET织物乙二醇醇解得到的BHET为原料,与间苯二甲酸-5-磺酸钠(SIPA)、EG反应,在Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Zn(OAc)<sub>2</sub>催化下,经过酯化、酯交换、缩聚生成了水溶性聚酯(WSP)。WSP中含有与PET类似的结构单元,与淀粉混合可用于涤棉混纺纱线和涤纶纱线的上浆。Hu等<sup>[27]</sup>以间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠(SIPM)为起始原料,先与EG酯交换生成间苯二甲酸二乙二醇酯-5-磺酸钠(SIPE),然后将SIPE与BHET缩聚得到了可阳离子染色的聚酯。

#### 4.4 制备热塑性共聚酯

Karanastasis等<sup>[28]</sup>以BHET或再生PET为原料,与二聚脂肪酸通过无溶剂的熔融缩聚反应,合成了系列热塑性共聚酯,考察了催化剂类型、硬嵌段前驱体、软嵌段含量对共聚酯微结构和力学性能的影响,发现与以PET为原料的共聚酯相比,以BHET为原料得到的共聚酯表现出相当的强度和链段分布。

#### 4.5 制备易降解的共聚酯

Paek等<sup>[29]</sup>报道了基于BHET的可生物降解共聚酯,该无规共聚物由BHET与脂肪族二元酸如琥珀酸、己二酸、癸二酸、十二烷二酸等,经由两步的熔融缩聚制得,制成的薄膜具有良好的弹性,拉伸强度低于27 MPa,断裂伸长率接近700%。Lee等<sup>[30]</sup>以对苯二甲酸(TPA)和2,5-二羟基对苯二甲酸二乙酯(DHTE)为起始原料,先与EG发生酯化或酯交换反应,生成BHET和双(2-羟乙基)-2,5-二羟基对苯二甲酸酯(BHDHT),二者再熔融缩聚生成共聚酯。所得共聚酯易于在氯化锌催化下水解,也可在海水作用下水解(150~200℃),其在模拟海洋环境下的降解时间较纯粹的PET有大幅下降。Xu等<sup>[31]</sup>以甲基脲和ZnCl<sub>2</sub>形成的低共熔溶剂为催化剂,用于PET的乙二醇醇解反应,BHET收率为83.75%。然后,将BHET与己二酸二乙酯一起缩聚制得了共聚酯PEAT,系统考察了不同特性黏度、不同成分比例PEAT的结构、热性能、力学性能、可降解性能之间的关系,其中,最优样品在土壤中埋藏了40天后的降解率可达4.8%。

#### 5 BHET用于制备其他有机材料

##### 5.1 制备硫化复合物

Lopez等<sup>[32]</sup>以PET为原料,首先用DEG醇解生成低分子量的低聚物,再与油酐氯反应生成酯化物,酯化物中含有可硫化的烯烃单元,与元素硫(质量分数90%)发生逆向硫化反应生成最终产物。考察了硫化产物的成分、形貌、热性质和力学性能,发现随着硫化时间的延长,产物的力学性能显著增强,硫化35 min得到的产物抗压强度为10.5 MPa、弯曲强度为2.7 MPa,而硫化24 h后的产物抗压强度为26.9 MPa、弯曲强度为7.7 MPa(高于普通水泥等传统材料制成的住宅建筑地基所需的强度)。

## 5.2 制备生物塑料

Oluwasina 等<sup>[33]</sup>将 BHET 用于强化淀粉基生物塑料, BHET 的加入能够提升淀粉基生物塑料的各项理化性质,当 BHET 的掺入量达到淀粉质量的 80% 时,所得复合薄膜的含水率由 6.02% 降至 5.40%,不透明度由 1.37% 降至 0.34%,厚度由 0.19 mm 升至 0.45 mm,密度由 0.13 g/cm<sup>3</sup> 升至 0.27 g/cm<sup>3</sup>,此外,拉伸强度也有明显提升(BHET 含量为 40% 时最大,达到 2.59 MPa)。

## 5.3 制备改性沥青

Liu 等<sup>[34]</sup>以多种多元醇醇解废弃 PET,并把醇解产物用于制备改性沥青,考察了短期热氧老化对沥青流变性能和微观结构的影响。发现醇解产物在沥青中能够通过化学反应形成网络结构,从而增强沥青的抗老化性能,为废弃 PET 在道路工程中的应用奠定基础。Sun 等<sup>[35]</sup>通过乙二醇醇解将废弃 PET 转化为多元醇,并用于开发高性能的 PET 基聚氨酯改性沥青(rP-PUMA),当改性剂含量为 65% 时,rP-PUMA 展现出优于传统聚氨酯改性沥青(PUMA)的低温柔韧性和优异高温稳定性,这种增强的柔韧性归因于 rP-PUMA 独特的异质软段结构。可持续性成本评估发现,采用 65% 改性剂含量的每吨黏结剂可消耗约 1 610 个 PET 瓶,较 PUMA 材料成本平均降低 12%。

## 5.4 制备醇酸树脂

醇酸树脂是由多元醇、多元酸与脂肪酸/植物油经缩聚反应制得的聚酯类树脂,是涂料工业中应用最广泛的成膜物质之一,BHET 可替代传统二元醇合成醇酸树脂,Dullius 等<sup>[36]</sup>将各种植物油与 PET、EG、季戊四醇、邻苯二甲酸酐在有机锡催化剂作用下经一锅反应制成了系列醇酸树脂,树脂的物理和化学性质可根据试剂的类型和比例以及所用合成方法进行调整。Ünlü 等<sup>[37]</sup>利用废弃 PET 瓶乙二醇醇解得到的 BHET 代替二元醇制备了四组分的 PET 基醇酸树脂,由其制成的涂料具有合适的黏度、浓度、粒径等参数指标,涂膜表现出优异的黏附强度、抗冲击性、耐磨性,与无 PET 成分的参比醇酸树脂以及商业醇酸树脂相比,PET 基醇酸树脂表现出更好的遮盖力,以及抗家用化学品(酒精、醋等)的能力。

## 6 BHET 用于合成有机小分子化合物

### 6.1 合成季铵盐型织物柔软剂

Shukla 等<sup>[38]</sup>首先以硫酸钠为催化剂,在 EG/PET 物质的量比 6、催化剂用量 0.3%~1% 的条件下,回流反应 8 h 得到 BHET(收率 60% 左右)。然后 BHET 氯化后,与由硬脂酸或/和月桂酸生成的酰胺反应,最终得到 5 种季铵盐型化合物(如图 3 所示),用作棉织物整理工序中的柔软剂,考察了整理后棉织物的弯曲长度、拉伸强度等性能的变化,发现与商业化的柔软剂性能相当。

### 6.2 合成 1,4-环己烷二甲醇

1,4-环己烷二甲醇(CHDM)是一种重要的有机化工原料,主要用途在于合成聚对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲醇酯(PCT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯

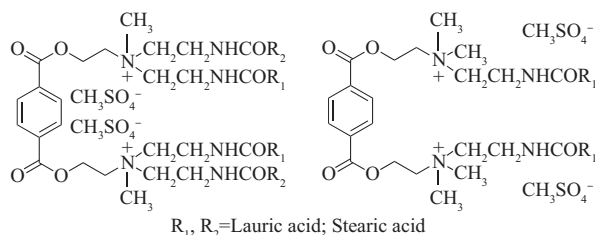


图3 织物整理柔软剂的结构

Fig. 3 Structures of softeners used in textile finishing

(PETG)、聚对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲醇酯-乙二醇酯(PCTG)等新型聚酯,产品具有良好的透明性、耐冲击性、耐磨性和耐腐蚀性。CHDM 主要由对苯二甲酸二甲酯(DMT)经两步加氢反应制得,由 DMT 先苯环饱和加氢生成 1,4-环己烷二甲酸二甲酯,再通过酯基氢解经中间产物 4-(甲氧羰基)环己烷甲醇最后生成 CHDM。张锁江课题组首次报道了由 BHET 合成 CHDM 的反应,反应分两步,首先 Pd/C 催化氢化苯环生成中间体 BHCD,然后铜基催化剂还原酯基得到 CHDM(如图 4 所示),对温度、压力、时间等各种反应参数进行了优化,反应在无溶剂条件下进行,最终使 BHET 转化率达到 100%,CHDM 收率达到 78%<sup>[39]</sup>。此后,该课题组又开发了一种三金属催化剂 RuPtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可催化氢化 BHET 一锅合成 CHDM,BHET 转化率达到 100%,CHDM 收率达到 87.1%<sup>[40]</sup>。

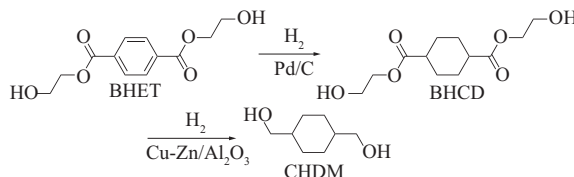


图4 由 BHET 合成 CHDM

Fig. 4 Synthesis of CHDM from BHET

### 6.3 合成分散染料

涤纶织物染色主要使用分散染料,这是由于涤纶纤维中没有亲水性基团,传统的直接、酸性、活性等水溶性染料无法被吸附到这种疏水性纤维上,无法完成染色。而分散染料是一种没有水溶性基团的小分子色素,与疏水性的涤纶有较好的亲和力,且分子小,可以在涤纶纤维受热膨胀时,进入纤维缝隙中,完成染色过程。分散染料主要用于涤纶及其混纺织物的染色,也可用于醋酸纤维、锦纶、腈纶等纤维的染色。Shukla 等<sup>[41]</sup>以废弃 PET 纤维的乙二醇醇解产物 BHET 为起始原料,先经过系列反应得到了两种芳胺中间体(Compound 2 和 Compound 3),再重氮化、并与 N,N-二乙基苯胺偶联得到了两种疏水的分散染料(Dye A 和 Dye B)(如图 5 所示)。这两种染料均可用于聚酯织物的染色,分别呈现明亮的黄色和橙色。

Li 等<sup>[42]</sup>以乙酸锌催化废弃 PET 纤维乙二醇醇解制得了 BHET,并水解 BHET 制得了 TPA,然后分别以 TPA 和 BHET 为起始原料,经过硝化、还原硝基、重氮化,再与 N,N-二甲基苯胺偶联制得了两种偶氮染料(如图 6 所示),制得的染料可

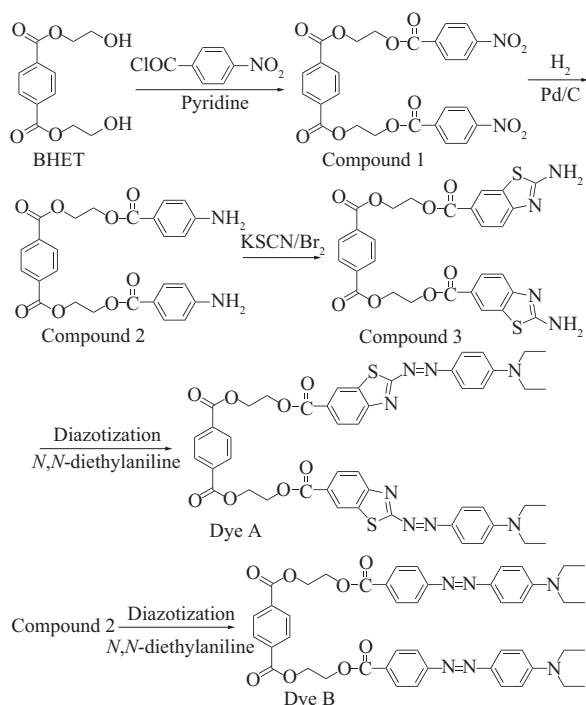


图5 由BHET合成偶氮染料

Fig. 5 Synthesis of azo dyes from BHET

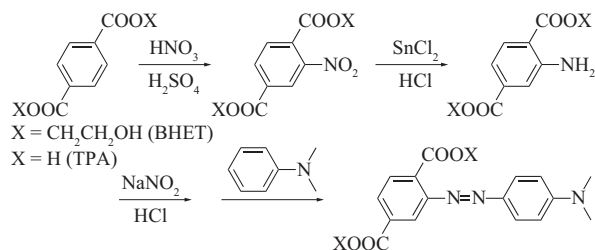


图6 由BHET和TPA合成偶氮染料

Fig. 6 Synthesis of azo dyes from BHET and TPA

以在pH=3.6~5.8的范围内对聚酯和尼龙细丝进行染色。随后,该作者团队又以基于BHET的重氮盐与1-(4-磺苯基)-3-甲基-5-吡啶酮偶联,得到了一种新的偶氮染料,其最大吸收波长为394~396 nm,颜色为亮黄色,可以在pH=4.14~5.88的范围内对尼龙细丝进行染色<sup>[43]</sup>。

#### 6.4 合成对苯二甲酸二甲酯

对苯二甲酸二甲酯(DMT)是甲醇醇解PET的产物,同时也是工业上生产PET的主要原料。Brivio等<sup>[44]</sup>报道了BHET与甲醇经由酯交换合成DMT的反应,系统考察了甲醇/EG物质的量比、溶剂(甲醇+EG)/低聚物(BHET及其二聚体)物质的量比、催化剂( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )质量分数对酯交换反应的影响,发现溶剂/低聚物物质的量比对DMT的平衡产率影响不大,但其要在40以上以防DMT从反应液沉淀析出。相反,甲醇/EG物质的量比对DMT的平衡产率影响很大,为保证DMT的平衡产率达到90%,甲醇/EG物质的量比需大于15。催化剂的用量主要影响反应达到平衡需要的时间,当催化剂质量分数为0.01%时(甲醇/EG物质的量比5、溶剂/低聚物

质的量比100),65 °C反应90 min,DMT平衡产率达到90%。

#### 6.5 合成塑化剂

Erceg等<sup>[45]</sup>以废弃PET瓶片乙二醇醇解得到的BHET为原料,与苹果酸发生酯化反应,得到了一种新型塑化剂(如图7所示)。该塑化剂可以用于醋酸纤维素/聚己内酯共混薄膜,当塑化剂质量分数为30%时,薄膜的力学性能和阻隔性能最好。同时该塑化剂表现出增容作用,能够改善共混聚合物中醋酸纤维素和聚己内酯的均化程度。

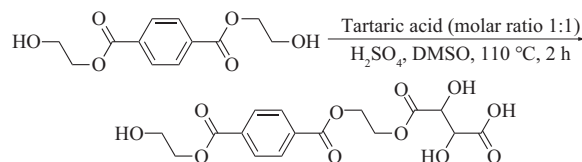


图7 由BHET合成塑化剂

Fig. 7 Synthesis of a plasticizer from BHET

#### 6.6 合成TPA

TPA是水解PET的产物,也是工业上生产PET的主要原料。BHET可进一步水解生成TPA,TPA可以用来生产涤纶、芳纶等产品。Li等<sup>[46]</sup>报道了BHET水解酶(BHETase)的发现和工程改造,首先通过酶挖掘策略,成功从环境中发现了两个BHETase(ChryBHETase和BsEst),然后通过机制引导的屏障蛋白工程策略,成功设计出两个稳健的工程化改造后的BHETase( $\Delta$ BHETase)。同时,将两个 $\Delta$ BHETase耦合到一个双酶系统中,克服了异质性产品形成的挑战,与现在研究较多的PET水解酶相比,TPA的生产效率提高了7倍。

#### 6.7 合成阻燃剂

Zahova等<sup>[47]</sup>利用PET的乙二醇醇解产物(含BHET 48.78%、二聚物20.89%、三聚物10.96%、乙二醇19.37%),分别与苯基膦酰二氯、磷酸三甲酯反应,生成了两种磷酸化产品,TG分析发现800 °C时残炭率分别为17%和13%,具有用作阻燃剂以及聚合物材料热稳定剂的潜力。

#### 7 结语

乙二醇醇解法凭借其反应条件温和、副产物少、环境友好等优势,已成为最具工业应用前景的PET化学回收技术之一。近年来,该领域的研究热点已从单纯提高BHET收率,拓展至处理复杂废料(如纺织纤维、有色瓶片、多层包装薄膜等)以及开发高效的催化体系。与此同时,BHET的纯化技术取得了重要进展。针对有色PET废料,重结晶法和离子交换树脂脱色技术已能实现97%以上的染料脱除率,为下游高值化应用奠定了原料基础。过程强化方面,微波辅助醇解技术可将反应时间从数小时缩短至30分钟<sup>[16]</sup>,同时有效抑制副反应,显著提升产物色相。在应用层面,BHET的高值化应用途径日趋多元化。除重新聚合为与原生PET性能相当的再生材料外,BHET在聚氨酯弹性体、水性聚氨酯、复合材料、不饱和聚酯树脂、共聚酯、改性沥青、醇酸树脂等领域展现出广阔前景。特别值得关注的是,通过BHET合成CHDM、分散染料、塑化剂、阻燃剂等高附加值化学品,为废

弃PET的升级回收提供了新思路。

展望未来,乙二醇醇解法要实现大规模工业化应用,仍需在以下方向持续攻关:(1)开发能够处理低品质或受污染原料的普适性催化体系,进一步降低原料预处理成本;(2)优化BHET的分离纯化工艺,开发低能耗、高选择性的绿色分离技术;(3)结合光热催化、微波辅助等过程强化技术,探索节能降耗的工艺路径;(4)开展系统的技术经济分析和生命周期评估,全面评价不同应用路线的环境效益与经济可行性;(5)深入研究BHET的分子修饰与功能化,开发更多高附加值的下游产品,不断提升该类工艺的经济性和市场竞争力。

### 参考文献

- [1] 赵恬娇,等.工程塑料应用,2023,51(10):167-172.  
ZHAO Tianjiao, et al. Engineering Plastics Application, 2023, 51(10):167-172.
- [2] DARAI T E, et al. Green Chemistry, 2024, 26(12):6 857-6 885.
- [3] CARNIEL A, et al. Green Chemistry, 2024, 26(10):5 708-5 743.
- [4] 洪玉洁,等.工程塑料应用,2024,52(7):186-193.  
HONG Yujie, et al. Engineering Plastics Application, 2024, 52(7):186-193.
- [5] 郭琛龙,等.化工学报,2025,76(2):532-542.  
GUO Chenlong, et al. CIESC Journal, 2025, 76(2):532-542.
- [6] ENACHE A C, et al. Materials, 2024, 17(12). DOI: 10.3390/ma17122991.
- [7] XIN J Y, et al. Journal of Environmental Management, 2021, 296. DOI:10.1016/j.jenvman.2021.113267.
- [8] 郑煦,等.中国科学:化学,2021,51(10):1 330-1 342.  
ZHENG Xu, et al. SCIENTIA SINICA Chimica, 2021, 51(10):1 330-1 342.
- [9] 范子芬,等.高分子通报,2023,36(11):1 454-1 470.  
FAN Zifen, et al. Polymer Bulletin, 2023, 36(11):1 454-1 470.
- [10] YAO H Y, et al. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, 45:294-300.
- [11] HUANG J J, et al. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5). DOI:10.1016/j.jece.2021.106277.
- [12] HUANG R, et al. ACS Omega, 2021, 6(18):12 351-12 360.
- [13] HU Y C, et al. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2020, 57(6):430-438.
- [14] KAIHO S, et al. Macromolecules, 2022, 55(23):10 628-10 639.
- [15] YANG T S, et al. Chemical Engineering Journal, 2025, 514. DOI: 10.1016/j.cej.2025.163038.
- [16] CHAUDHARY S, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(5):2 779-2 788.
- [17] LI M J, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(19). DOI:10.1002/app.40857.
- [18] XU K X, et al. Polymer Degradation and Stability, 2025, 233. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2024.111146.
- [19] WANG Y, et al. Polymer Engineering & Science, 2025, 65(4):1 854-1 867.
- [20] ABDULLAH N M, et al. Fibers and Polymers, 2013, 14:584-590.
- [21] XIANG W, et al. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 2024, 38(1):71-81.
- [22] WU J Y, et al. ACS Applied Polymer Materials, 2026, 8(3):2 129-2 137.
- [23] KARKANIS S, et al. Polymers, 2025, 17(19). DOI: 10.3390/polym17192660.
- [24] MEJJATTI A E, et al. Express Polymer Letters, 2014, 8(8):544-553.
- [25] LIU H H, et al. Polymer Degradation and Stability, 2026, 246. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2025.111916.
- [26] LU J, et al. Textile Research Journal, 2019, 89(4):572-579.
- [27] HU Y C, et al. Polymer Degradation and Stability, 2020, 179. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2020.109261.
- [28] KARANASTASIS A A, et al. Macromolecules, 2022, 55(3):1 042-1 049.
- [29] PAEK K H, et al. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4(8):5 298-5 307.
- [30] LEE T H, et al. Advanced Materials, 2023, 35(21). DOI:10.1002/adma.20221015.
- [31] XU Z, et al. Macromolecular Chemistry and Physics, 2024, 225(2). DOI:10.1002/macp.202300149.
- [32] LOPEZ C V, et al. Materials Advances, 2023, 4(13):2 785-2 793.
- [33] OLUWASINA O O, et al. Waste Management Bulletin, 2024, 2(1):203-213.
- [34] LIU H, et al. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(6). DOI:10.1016/j.jece.2024.114891.
- [35] SUN G Q, et al. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2026, 147. DOI:10.1016/j.ijadhadh.2026.104287.
- [36] DULLIUS J, et al. Progress in Organic Coatings, 2006, 57(2):123-127.
- [37] ÜNLÜ K C, et al. Acta Scientiarum. Technology, 2025, 47(1). DOI:10.4025/actascitechnol.v47i1.69864.
- [38] SHUKLA S R, et al. Waste Management, 2008, 28(1):51-56.
- [39] GUO X N, et al. RSC Advances, 2015, 5(1):485-492.
- [40] HOU D F, et al. RSC Advances, 2016, 6(54):48 737-48 744.
- [41] SHUKLA S R, et al. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(4):604-609.
- [42] LI M J, et al. Rsc Advances, 2014, 4(87):46 476-46 480.
- [43] LI M J, et al. Chinese Chemical Letters, 2014, 25(12): 1 550-1 554.
- [44] BRIVIO L, et al. Chemical Engineering Science, 2024, 284. DOI: 10.1016/j.ces.2023.119466.
- [45] ERCEG T, et al. Cellulose, 2023, 30(9):5 825-5 844.
- [46] LI A N, et al. Nature Communications, 2023, 14(1). DOI:10.1038/s41467-023-39929-w.
- [47] ZAHOVA S, et al. Molecules, 2024, 29(17). DOI: 10.3390/molecules29174261.