

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.07.009

# CaO/MgO 复合固体碱催化剂催化降解 PET

黄继明, 刘润清, 韦恩光, 吴思展

(铜仁学院材料与化学工程学院, 贵州铜仁 554300)

**摘要:**以草酸盐为前驱体,采用共沉淀法制备 CaO/MgO 复合固体碱催化剂,将其用于乙二醇 (EG) 介质中催化降解聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、CO<sub>2</sub> 程序升温脱附对固体碱催化剂进行表征,分别考察反应温度、反应时间、催化剂用量、EG 与 PET 的质量比对降解产物收率的影响。结果表明,钙镁比为 1:3 时,复合固体碱催化剂碱性最强并且形貌规整;催化降解反应温度 180℃,反应时间 5 h,催化剂用量为 2.5% (以 PET 质量计),EG 与 PET 用量比为 25 mL/5 g 时催化效果最佳,降解产物最大收率为 85.5%。红外光谱、核磁共振氢谱分析表明 PET 降解产物是对苯二甲酸二乙二醇酯。

**关键词:**聚对苯二甲酸乙二酯;固体碱;共沉淀法;醇解;对苯二甲酸二乙二醇酯

**中图分类号:**TQ341+.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2018)07-0046-05

## Degradation Behaviors of PET Catalyzed by CaO/MgO Composite as Solid Base Catalyst

Huang Jiming, Liu Runqing, Wei Enguang, Wu Sizhan

(School of Material and Chemical Engineering, Tongren University, Tongren 554300, China)

**Abstract :**CaO/MgO composite solid base catalyst was synthesized by coprecipitation method using oxalate precursors. Waste polyethylene terephthalate (PET) was degraded using this composite solid base catalyst in ethylene glycol (EG) solvent. Composite solid base was described with X ray diffraction, scan electronic microscope and temperature programmed desorption of carbon dioxide. The influence of reaction temperature, reaction time, dosage of the catalyst, the proportion of EG and PET on the degradation product yield was investigated. The experimental results showed that the solid base had best catalysis efficiency and regular shape, when the mole ratios of calcium ions to magnesium ions was 1:3, the maximum recovery rate of the degradation product was up to 85.5%, when the amount of catalyst was 2.5%, the temperature was 180℃, the reaction time was 5 h, and the ratio of EG and PET was 25 mL/5 g. The characterization of FTIR and <sup>1</sup>H-NMR confirmed that the degradation product was BHET.

**Keywords :**polyethylene terephthalate ; solid base ; coprecipitation method ; alcoholysis ; bis-β-hydroxyethyl terephthalate

聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 是一种热塑性高分子材料,在纤维、包装、感光材料、工程塑料等领域得到广泛应用。PET 塑料在自然条件下降解需要 15~50 a,若随意排放,易造成“白色污染”。目前 PET 的回收利用主要有物理回收法和化学回收法。物理回收法主要是通过分类、清洗、破碎、造粒加以回收利用,但经过物理法处理后易含杂质,并且材料性能降低,只能降级使用。化学回收法是在催化剂作用下,将 PET 降解为小分子的基础化工原料加以

回收利用。化学回收法包括水解法、醇解法、胺解法和热裂解法等,其中乙二醇降解法是一种极为重要的 PET 化学解聚方法,已实现商业化运转,工艺趋于成熟<sup>[1-3]</sup>。醇解 PET 一般在高温或高压下长时间反应,为了加快反应速率,需加入一定量高活性的催化剂以降低反应活化能。目前常用的乙酸锌等金属盐类催化剂存在催化活性不高,易溶于醇类试剂导致难以分离等缺点<sup>[4]</sup>。因此,开发新型高效催化剂成为醇解 PET 的热点。

**基金项目:**贵州省科技合作计划项目 (黔科合 LH 字 [2015]7226 号),贵州省重点学科项目 (黔学位合字 ZDXK[2017]8 号)

**通讯作者:**黄继明,讲师,主要研究方向为固体酸碱催化剂开发及利用 E-mail: jim\_huang@foxmail.com

**收稿日期:**2018-04-18

**引用格式:**黄继明,刘润清,韦恩光,等. CaO/MgO 复合固体碱催化剂催化降解 PET[J]. 工程塑料应用,2018,46(7):46-50.

Huang Jiming, Liu Runqing, Wei Enguang, et al. Degradation behaviors of PET catalyzed by CaO/MgO composite as solid base catalyst[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(7):46-50.

固体碱是指能接受质子或给出电子对的固体。目前钙基固体碱因催化活性中心具有极强的供电子能力、可重复使用和分离便捷等优点,成为替代浓碱(酸)的理想醇解 PET 的非均相催化剂<sup>[5]</sup>。但是,粉末状的氧化钙催化剂存在比表面积小、易吸收空气中的 CO<sub>2</sub> 致失活等缺点;与钙的单金属氧化物相比,钙镁复合氧化物之间存在协同效应,碱性增强,催化剂的比表面积和稳定性也有所增加,因此,复合金属氧化物固体碱已成为研究热点<sup>[6-7]</sup>。笔者先制备 CaO/MgO 复合固体碱催化剂,研究固体碱催化降解 PET 的效果,分别考察反应条件对降解产物收率的影响,分析降解产物的成分,初步探究催化剂的催化机理,为固体碱催化剂催化降解废弃 PET 的研究提供一定理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, 可溶性淀粉, 草酸铵, 乙二醇(EG): 分析纯, 国药化学试剂有限公司;

废弃 PET 瓶: 食品级, 农夫山泉有限公司。

### 1.2 主要设备及仪器

集热式恒温加热磁力搅拌器: SZCL-2 型, 巩义市予华仪器有限公司;

旋转蒸发仪: RE-52A 型, 上海亚荣生化仪器有限公司;

分析天平: AY120 型, 日本岛津公司;

循环水式多用真空泵: SHZ-D3 型, 巩义市予华仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: IR-1S 型, 日本岛津公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: Bruker-D8 型, 德国布鲁克公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-7500F 型, 日本电子仪器公司;

CO<sub>2</sub>-程序升温脱附 (TPD) 热导池检测仪: Micro 2920 型, 美国麦克公司;

核磁共振波谱仪: 400 型, 瑞士 Avance 公司。

### 1.3 CaO/MgO 复合固体碱的制备

称取 1 g CaCl<sub>2</sub>, 按照钙镁物质的量比 (以下简称钙镁比) 为 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 分别称取 MgCl<sub>2</sub> 于圆底烧瓶中, 加入 70 mL 蒸馏水搅拌溶解, 然后加入 0.3 g 可溶性淀粉分散、搅拌, 待溶液混合均匀后, 留存备用<sup>[8]</sup>。

称取相应量的草酸铵溶于 70 mL 蒸馏水中,

在水浴温度 80℃ 下搅拌至少 1 h, 边搅拌边缓慢滴入 CaCl<sub>2</sub> 和 MgCl<sub>2</sub> 混合溶液中, 至不再产生白色沉淀后再搅拌 10 min, 过滤并洗涤沉淀, 在 90℃ 的干燥箱中干燥 12 h。然后再将得到的干燥固体置于 700℃ 的马弗炉中焙烧 3 h, 取出, 封装备用。

### 1.4 复合固体碱催化废弃 PET 醇解

按设定比例准确称取清洗干净的 PET 碎片和 EG 溶液, 加入到装有温度计、球形冷凝管及磁力搅拌子的三口烧瓶中, 加入一定量的固体碱催化剂, 在设定的温度下, 于磁力搅拌器上冷凝回流反应。反应结束后将溶液用适量的蒸馏水溶解, 减压抽滤, 回收 EG 溶剂, 再将滤液旋蒸至约 100 mL, 密封保存后, 放入冰箱冷藏 24 h, 析出白色晶体<sup>[9]</sup>。将结晶后的溶液减压抽滤, 重结晶后烘干称重, 至质量不再变化, 即为醇解产物的质量。

### 1.5 测试与表征

CO<sub>2</sub>-TPD 检测: 催化剂在 Ar 气氛下预处理 1 h, 于 50℃ 吸附 CO<sub>2</sub> 30 min, 并在该温度下将 CO<sub>2</sub> 吹扫干净后, 以 10℃/min 升温速率脱附。

XRD 分析: 电压 40 kV, 电流 40 MA, 扫描速度 10°/min, 测试范围 5°~90°, 步距 0.02°。

SEM 观察: 取少量样品粘在导电胶上, 喷金测试, 加压电压 30 kV, 分辨率 1.4 nm, 最大倍数约 20 万。

FTIR 分析: 将样品与 KBr 混合研磨, 干燥后压片测试, 扫描范围 400~4000 cm<sup>-1</sup>。

核磁共振氢谱 (<sup>1</sup>H-NMR) 分析: 取 5 mg 左右样品, 充分溶解于氘代二甲基亚砜 (DMSO), 静置待其消泡后再进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征分析

图 1 是钙镁比为 1 : 3 时催化剂的 XRD 谱图。在 2θ 为 43.22° 和 63.4° 处出现了 MgO 的特征衍射峰, 2θ 为 31.3°, 37.2°, 53.8°, 63.9°, 67.3°, 79.5° 处出

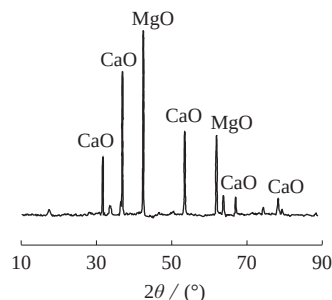
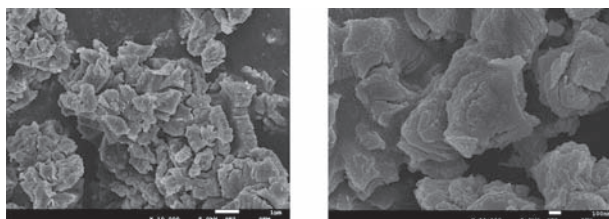


图 1 CaO-MgO 催化剂的 XRD 谱图

现了CaO的特征吸收峰。煅烧过程中几乎没有出现其他物质(仅在 $2\theta = 18.1^\circ$ 时有一个极其微弱的峰)和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的衍射峰,说明此催化剂中纯的氧化物晶型良好。

图2为催化剂的SEM照片。从图2可以看到小颗粒规整的块状结构形态,颗粒尺寸分布在 $0.2 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 。这种机械混合物结构中部分CaO和MgO相互作用, $\text{Mg}^{2+}$ 占据 $\text{Ca}^{2+}$ 的空缺位置,增强了复合固体碱结构的稳定性,提高其催化性能,延长了催化剂的使用寿命<sup>[10]</sup>。



(a) (b)  
a—放大10 000倍;b—放大50 000倍

图2 CaO-MgO催化剂的SEM照片

图3是催化剂的 $\text{CO}_2$ -TPD谱图。 $\text{CO}_2$ 脱附峰的位置和脱峰面积可以反应碱的强度,通过对比可以明显看出:CaO-MgO和CaO催化剂最强脱附峰的温度分别在 $700 \sim 750^\circ\text{C}$ 和 $550 \sim 580^\circ\text{C}$ 。并且CaO-MgO峰型较高、峰面积大,说明表面碱性活性位( $\text{O}^{2-}$ )的形成可以有效增强碱性。

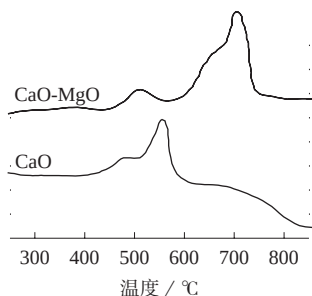


图3 CaO-MgO催化剂的 $\text{CO}_2$ -TPD谱图

## 2.2 醇解产物表征

### (1) 红外分析。

图4是PET醇解产物的FTIR谱图。 $3450 \text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰谱带较宽,是羟基伸缩振动引起的特征吸收峰。 $1600, 1500 \text{ cm}^{-1}$ 以及 $1400 \text{ cm}^{-1}$ 附近吸收峰与苯环骨架振动相关, $875 \text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰对应苯环C—H面外弯曲振动。 $1700 \text{ cm}^{-1}$ 处强吸收峰是羰基特征峰, $1250 \text{ cm}^{-1}$ 及 $1100 \text{ cm}^{-1}$ 处是C—O伸缩振动的强吸收峰。综上分析,醇解产物中

含有酯基和苯环<sup>[11-12]</sup>。

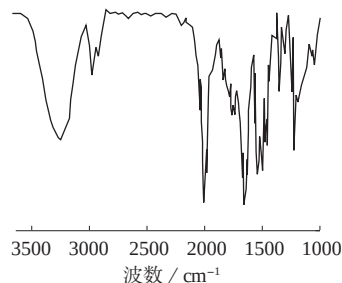


图4 醇解产物的FTIR谱图

### (2) 核磁分析。

图5为PET醇解产物的 $^1\text{H}$ -NMR谱图和苯二甲酸二乙二醇酯(BHET)单体的化学式。图5中 $\delta=8.13$ 位置只有一个单峰,对应a处苯环上H原子; $\delta=5.18$ 是羟基上氢原子d所对应的质子峰; $\delta=4.43$ 是与酯基相连的 $-\text{CH}_2-$ 上氢原子b的质子峰; $\delta=4.00$ 是与醇羟基相连的 $-\text{CH}_2-$ 上氢原子c的峰<sup>[13-14]</sup>。 $\delta=3.36$ 是水中氢原子的特征峰, $\delta=2.47$ 的峰对应溶剂DMSO中的氢原子。根据峰面积计算氢原子个数比,PET醇解产物与单体BHET分子氢原子比例吻合,再结合FTIR谱图分析,可以确认PET醇解产物为BHET。

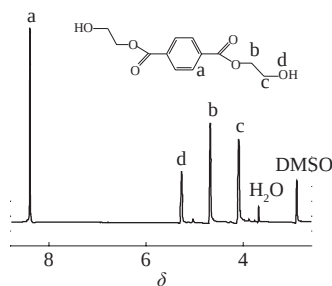


图5 醇解产物的 $^1\text{H}$ -NMR谱图

## 2.3 催化机理探讨

以EG为溶剂,固体碱催化作用下PET材料解聚,主要发生酯交换反应,反应方程式如图6所示。

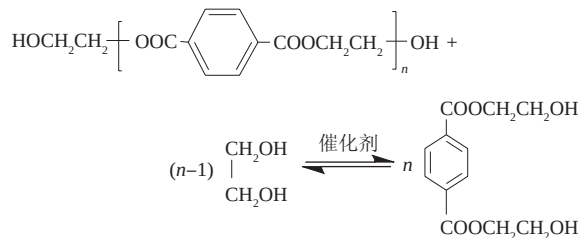


图6 酯交换反应方程式

PET醇解解聚过程主要在固液相的界面进行,在PET表面发生作用。固体碱的表面碱性活性位

(O<sup>2-</sup>) 很容易与 EG 中的羟基氢作用,使 EG 中的氧亲核性增大,与 PET 的羰基碳原子发生亲核加成后再发生消除反应,分子的化学键断裂, PET 解聚。随着反应进行, PET 的大分子逐渐变小,生成物分子有三聚体、二聚体,最终生成 BHET 单体<sup>[15-16]</sup>。

#### 2.4 钙镁比对催化剂降解 PET 的影响

选取反应温度 195℃,反应时间 3.5 h,固体碱催化剂 0.1 g, EG 30 mL, PET 质量 5 g,探索不同钙镁比的催化剂降解 PET 的效果,钙镁比为 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 时的样品编号依次为 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup>, 不使用催化剂和使用纯 CaO 作催化剂时的样品编号为 0<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>, 结果如图 7 所示。由图 7 可知,降解 PET 过程中不使用催化剂,降解产物 BHET 收率仅为 6.7%;使用纯 CaO 作催化剂时, BHET 收率为 67.5%,而当钙镁比为 1 : 3 时, BHET 的收率达到最大值 82.1%。因此,镁的加入增强了固体碱的碱性。

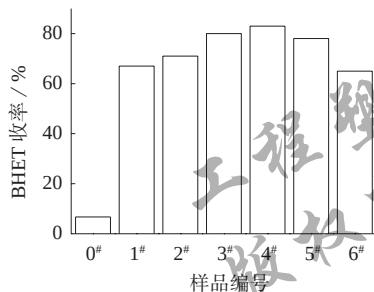
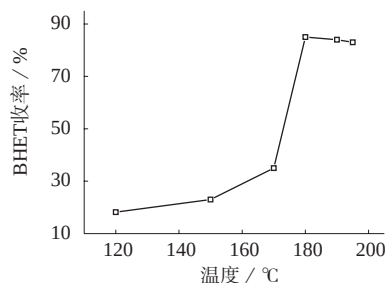


图 7 不同催化剂时 PET 降解的效果

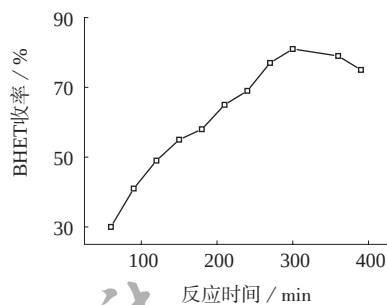
#### 2.5 反应条件对催化降解 PET 的影响

选择钙镁比为 1 : 3 的固体碱催化剂,固定 PET 用量为 5 g,通过单因素试验,考察反应温度(初始值为 180℃)、反应时间(初始值为 4 h)、催化剂用量(初始值为 2.5%,占 PET 的质量分数)以及溶剂 EG 用量(初始值为 25 mL)中的单一因素变化时的催化降解效果,如图 8 所示。

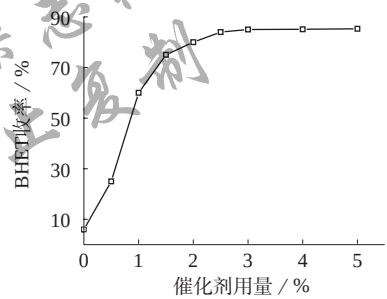
由图 8a 可看出,在反应温度为 180℃时, BHET 的收率达到最大值 85.5%,当温度继续升高,达到 EG 的沸点 195℃时, BHET 的收率变化不大。由图 8b 可知,最佳反应时间为 5 h,随着反应时间延长, BHET 收率略有下降,这可能是 BHET 单体再聚合生成二聚体、三聚体所致<sup>[5]</sup>。由图 8c 可知,随着催化剂用量增加,当催化剂用量为 2.5% 时, BHET 收率最大,随着催化剂用量继续增加, BHET 收率没有增大反而稍有降低。这是因为固体碱催化剂与 PET 发生的反应是表面催化,随着催化剂的用量增加,固



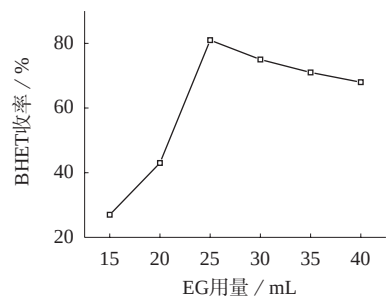
(a)



(b)



(c)



(d)

a—反应温度; b—反应时间; c—催化剂用量; d—EG 用量

图 8 PET 醇解效果

体碱表面积也增大,但是活性位点增加量不大,从经济角度出发,催化剂用量选择 2.5%。由图 8d 可知, EG 最佳用量为 25 mL, PET 与 EG 的酯交换反应是可逆反应,若 EG 用量过小,不利于反应正向移动,若 EG 用量过大,催化剂在多项体系中的活性位点被稀释,导致产率下降。

### 3 结论

钙镁比为 1 : 3 时, CaO/MgO 复合固体碱催化剂碱性最强,催化降解 PET 效果最好,降解产物

收率最大值为85.5%。PET醇解产物经红外、核磁分析表明是BHET单体。

### 参考文献

- [1] 杨勇,吕毅军,徐元源,等.废旧聚酯(PET)的化学循环利用[J].化学进展,2001,13(1):65-72.  
Yang Yong, Lyu Yijun, Xu Yuanyuan, et al. Chemical recycling of waste poly(ethylene terephthalate)[J]. Progress in Chemistry, 2001, 13(1):65-72.
- [2] 刘福胜,李磊,于世涛,等.废聚酯材料化学解聚研究进展[J].化工环保,2011,31(1):30-33.  
Liu Fusheng, Li Lei, Yu Shitao, et al. Research progresses in chemical depolymerization of waste polyesters[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2011, 31(1):30-33.
- [3] 李永贵,曹远虑,葛明桥,等.利用废弃聚酯制品生产纺织纤维[J].纺织学报,2006(8):101-103.  
Li Yonggui, Cao Yuanlu, Ge Mingqiao, et al. Production of textile fiber with recycled PET[J]. Journal of Textile Research, 2006, 27(8):101-103.
- [4] 席国喜,邢新艳,孙晨.废聚酯醇解条件的研究[J].环境科学研究,2004,17(5):38-40.  
Xi Guoxi, Xing Xinyan, Sun Chen. Study on glycolysis condition of waste poly(ethylene terephthalate)[J]. Research of Environmental Sciences, 2004, 17(5):38-40.
- [5] 黄仕钧,陈英,谢颖,等.钙基固体碱催化酯交换反应制备生物柴油研究进展[J].中国油脂,2010,35(3):46-50.  
Huang Shijun, Chen Ying, Xie Ying, et al. Development of calcium-based solid base catalysts for biodiesel production by transesterification[J]. China Oils & Fats, 2010, 35(3):46-50.
- [6] Wang J, Jia Y, Li Z, et al. Preparation and characteraction of new magnetic Co-Al HTLc / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> solid base[J]. Nanoscale Research Letters, 2008, 3(9):338-342.
- [7] 刘延磊.磁性钙基固体碱的设计及其催化酯交换合成生物柴油[D].无锡:江南大学,2016:9-12.  
Liu Yanlei. Design of magnetic calcium base solid alkali and its catalytic transesterification synthesis of biodiesel[D]. Wuxi:Jiangnan University, 2016:9-12.
- [8] Gao Z, Zhou J, Cui F, et al. Superparamagnetic mesoporous Mg-Fe bi-metal oxides as efficient magnetic solid-base catalysts for Knoevenagel condensations[J]. Dalton Trans, 2010, 39(46):11 132-11 135.
- [9] 刘润清,黄继明,韦恩光,等.响应面法优化Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NiO催化聚对苯二甲酸乙二醇酯醇解[J].精细化工,2017(12):1 390-1 396.  
Liu Runqing, Huang Jiming, Wei Enguang, et al. Optimization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / NiO catalyzed alcoholysis of polyethylene terephthalate by response surface methodology[J]. Fine Chemicals, 2017(12):1 390-1 396.
- [10] 王研,陈咏梅,万平玉,等. CaO / MgO 复合固体碱催化剂催化降解木质素的研究[J].林产化学与工业,2012,32(3):81-86.  
Wang Yan, Chen Yongmei, Wan Pingyu, et al. Degradation behaviors of lignin catalyzed by CaO / MgO composite as solid base catalyst[J]. Chemistry & Industry of Forest Products, 2012, 32(3):81-86.
- [11] 黄继明,汤旭,沈家国,等. Mn-Zn 铁氧体磁性固体催化剂催化降解涤棉混纺物[J].工程塑料应用,2016,44(5):74-77.  
Huang Jiming, Tang Xu, Shen Jianguo, et al. Study on the degradation of cotton-polyester blended fabric with Mn-Zn ferrite magnetic solid catalyst[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(5):74-77.
- [12] 潘铁英,张玉兰,苏克曼.波普解析法[M].上海:华东理工大学出版社,2009:94-103.  
Pan Tiejing, Zhang Yulan, Su Keman. The method of spectrum analysis[M]. Shanghai:East China University of Technology Press, 2009:94-103.
- [13] 胡红梅.含杂BHET制备DMT及其聚合技术研究[D].上海:东华大学,2017:13-14.  
Hu Hongmei. Study on preparation and polymerization of DMT with impurity BHET[D]. Shanghai:Donghua University, 2017:13-14.
- [14] 王爽.废旧聚酯纺织品的乙二醇醇解技术研究[D].上海:东华大学,2017:22-23.  
Wang Shuang. Study on glycol alcoholysis technology of waste polioester textiles [D]. Shanghai:Donghua University, 2017:22-23.
- [15] 徐婷,赵丹,董延茂,等.氧化镁烟气脱硫废渣制备催化剂及其醇解废PET的性能[J].合成树脂及塑料,2016,33(5):29-35.  
Xu Ting, Zhao Dan, Dong Yanmao, et al. Preparation of catalyst with MFGDR and its catalytic activity in degradation of waste PET [J]. China Synthetic Resin & Plastics, 2016, 33(5):29-35.
- [16] Wang Q, Yao X, Tang S, et al. Urea as an efficient and reusable catalyst for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes and the role of hydrogen bond in this process[J]. Green Chemistry, 2012, 14(9):2 559-2 566.

### 本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿网址为 [www.epa1973.com](http://www.epa1973.com),本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账号汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)