

双酸型离子液体催化废 PET 醇解制备对苯二甲酸二丁酯研究

李海燕¹, 刘仕伟^{*1,2}, 于世涛¹

(1. 青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042;

2. 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏 南京 210042)

摘要: 针对对苯二甲酸直接酯化合成高值增塑剂对苯二甲酸二丁酯(DBTP)存在的原料价高难得, 三废排放量大, 催化剂用量大、难分离且不可重复利用等问题, 以绿色环保、可循环使用的 Brønsted-Lewis 双酸型离子液体 1-(3-磺酸)-丙基-3-甲基咪唑氢铁酸盐[HO₃S-(CH₂)₃-mim]Cl-FeCl₃(FeCl₃ 摩尔分数 $x=0.67$) 为催化剂, 研究了正丁醇醇解廉价易得的废聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)制备增塑剂对苯二甲酸二丁酯的反应。结果表明: 在 $n(\text{PET 重复单元}): n(\text{正丁醇})=1:3, m(\text{PET}): m(\text{催化剂})=5:1$, 反应温度 210 °C, 反应时间 8 h 的较佳反应条件下, PET 醇解率为 100%, 产物 DBTP 和乙二醇(EG)收率分别为 97.5% 和 98.2%。同传统催化剂相比, 离子液体催化剂的催化性能更高, 且重复使用 7 次其催化性能未见明显降低。傅里叶-红外光谱(FT-IR)分析表明: PET 醇解过程由链内酯键断裂和链末端酯键断裂协同完成。

关键词: 双酸型离子液体; 催化; 醇解; 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)

中图分类号: TQ414

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb201804002

0 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种优良的热塑性高分子材料, 广泛应用于食品包装、电气绝缘材料、薄膜及纤维等多个领域^[1]。2015 年世界 PET 产量为 6.462×10^4 t, 预计 2020 年产量将达 7.992×10^4 t^[2], PET 产量增加的同时也伴随 PET 废品的日益增加, 且因其具有很强的化学惰性, 对环境造成很大影响, 成为人们关注的热点^[3]。

废弃 PET 的回收利用主要有物理法和化学法^[4]。物理法通常采用废 PET 切片、造粒、熔融拉丝等技术, 生产附加值较低的再生材料进行二次使用, 因这些材料使用后不能再循环利用而只能直接丢弃, 不仅未实现废 PET 真正意义上的资源化利用, 还会导致二次污染。化学法是将废 PET 降解为具有更高附加值的产品, 如甲醇醇解制备对苯二甲酸二甲酯、水解制备对苯二甲酸等, 这些解聚方法的目的是制备合成 PET 的单体, 但由于

缩聚合成 PET 过程中使用的分子量调节剂苯甲酸很难与上述目标单体分离, 导致使用解聚目标单体无法制备出满足使用要求的高相对分子质量 PET。长链醇醇解废 PET 可制备用途广泛的高值增塑剂和高值化学品乙二醇(EG)。该工艺不仅可以克服直接酯化合成增塑剂存在的原料对苯二甲酸价高难得, 单酯基团供电子效应导致原料转化率低, 升温后副反应又明显增加, 催化剂腐蚀设备且不能重复使用, 以及三废处理量大等问题, 还可变废为宝, 实现废 PET 资源的高值化利用。离子液体具有热稳定性好、酸强度高及可循环利用等优点^[5], 近年来, 被广泛用作有机反应的催化剂或溶剂^[6], 离子液体用于 PET 降解反应已有文献报道。Chen 等^[7]用离子液体[Bmim]Cl 为溶剂醇解 PET, PET 的转化率为 100%, 对苯二甲酸二辛酯的收率为 93.1%。Alnaqbi 等^[8]以[Bmim]Br 为催化剂醇解 PET, PET 的转化率为 100%, 对苯二甲酸二乙二醇酯的收率仅为 64%。Yue 等^[9]采

收稿日期: 2017-12-21; 修回日期: 2018-05-23.

基金项目: 山东省重点研发计划项目(2015GSF116008, 2016GGX107001); 江苏省生物质能源与材料重点实验室开放基金资助项目(JSBEM201802).

作者简介: 李海燕(1992-), 女, 硕士生, E-mail: 1185179688@qq.com; 刘仕伟*(1978-), 男, 副教授, 硕士生导师, E-mail: liushiweiqst@126.com.

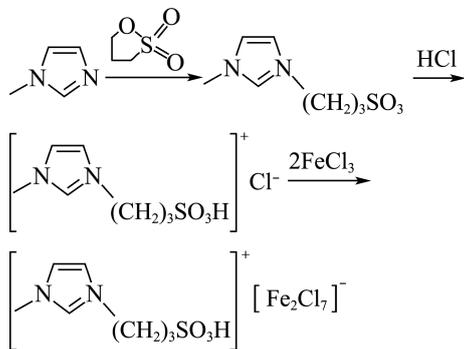
用 Lewis 酸性离子液体 $[\text{Bmim}]\text{ZnCl}_3$ 为催化剂研究了 PET 乙二醇醇解反应, PET 的转化率为 100%, 产物对苯二甲酸二乙二醇酯的收率为 83.8%。可见, 离子液体在催化 PET 降解方面有潜在的应用前景。然而, 目前催化 PET 醇解的离子液体催化剂种类有限、酸性单一, 导致 PET 降解率或转化率不高、低聚物中间体多、目标产物收率低。

由此, 本文研究 Brønsted-Lewis 双酸型离子液体催化 PET 醇解反应, 利用其独具的 B 和 L 两酸性位间的可调变酸性特征及协同效应, 实现 PET 的完全解聚和产物的高收率。

1 实验

1.1 双酸型离子液体的合成

称取 61.0 g 1,3-丙烷磺内酯溶于 300 mL 的乙酸乙酯中, 回流下缓慢滴加等物质的量的 N-甲基咪唑, 滴加完毕反应 2 h 后, 将反应液冷却、过滤, 乙酸乙酯洗涤滤饼 3 次, 100 °C 干燥, 得到白色中间体 3-(3-甲基咪唑-N-基) 丙烷磺酸内盐 $[\text{O}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{mim}]$ 。在室温下用适量去离子水将 20.4 g 中间体 $[\text{O}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{mim}]$ 溶解, 缓慢滴加等物质的量的盐酸, 于室温下反应 30 min 后升温至 90 °C 反应 2 h, 真空脱水, 得到白色产物 1-(3-磺酸)-丙基-3-甲基咪唑氯盐 $[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{mim}]\text{Cl}$ 。在 N_2 保护下, 将 0.1 mol $[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{mim}]\text{Cl}$ 加热至全部熔融, 然后加入 0.2 mol FeCl_3 , 保温搅拌反应 3 h, 即得 $[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{mim}]\text{Cl}-\text{FeCl}_3$ (FeCl_3 摩尔分数 $x=0.67$) B-L 双酸型离子液体^[5]。反应式如下:



1.2 正丁醇醇解 PET

废 PET 10.0 g (m_0)、双酸型催化剂 2.0 g、正丁醇 11.6 g 投入带有磁力搅拌、温度计、油水分离器(预先加入萃取乙二醇用水 20 mL)的密闭高

压反应体系, 加热升温至 210 °C 并保温反应 8 h, 反应结束后将反应釜冷却至室温, 然后将反应液进行抽滤, 滤饼用正丁醇洗涤后干燥, 得 PET 残余量 m_1 , 并计算 PET 醇解率 D_P ; 滤液加水萃取, 上层液体为对苯二甲酸二丁酯(DBTP)和正丁醇, 下层液体为离子液体水溶液, 然后将上下两层液体分别进行蒸馏得到 DBTP (m_{DBTP}) 和离子液体 (m_{IL}), 油水分离器中的乙二醇水溶液经脱水后得到乙二醇 (m_{EG}), 计算得到 DBTP 收率 (Y_{DBTP})、EG 收率 (Y_{EG}) 和离子液体回收率 (Y_{IL})。回收所得离子液体经适量补充后直接用于重复实验。

$$\text{PET 醇解率: } D_P = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\%$$

$$\text{DBTP 收率: } Y_{\text{DBTP}} = \frac{m_{\text{DBTP}}}{m_{\text{DBTP},t}} \times 100\%$$

$$\text{EG 收率: } Y_{\text{EG}} = \frac{m_{\text{EG}}}{m_{\text{EG},t}} \times 100\%$$

$$\text{离子液体回收率: } Y_{\text{IL}} = \frac{m_{\text{IL},o}}{m_{\text{IL},t}} \times 100\%$$

其中下标 t 代表理论值, o 代表初始量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂种类对醇解反应的影响

由表 1 可见, 采用传统催化剂时(实验 2~5), PET 醇解率均小于 100%, 且产物的收率也较低, 表明 PET 未完全醇解。另外, 采用传统催化剂时, 后续催化剂的分离或去除相对复杂, 尤其使用钛酸四丁酯或硫酸为催化剂时, 需要耗用碱液并产生废水。当使用 L 酸性离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯铁酸盐 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}-\text{FeCl}_3$ ($x=0.67$) (实验 11) 或 B 酸性离子液体 $[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{mim}]\text{Cl}$ (实验 6) 时, 醇解反应几乎不能发生, PET 醇解率和产物的收率非常低。同上述催化剂相比, B-L 双酸型离子液体 $[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{mim}]\text{Cl}-\text{FeCl}_3$ ($x=0.67$) 具有更佳的催化性能, PET 醇解率为 100%, 产物 DBTP 和 EG 收率均超过 97% (实验 7)。这可能是因为 $[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{mim}]\text{Cl}-\text{FeCl}_3$ ($x=0.67$) 具有 B 和 L 双重酸性且两酸性位间兼有协同催化性能, 该协同催化性能类似于双酸型分子筛催化剂^[10]。合成离子液体所用的金属氯化物的种类对醇解反应影响明显(实验 7~10)。催化剂 $[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{mim}]\text{Cl}-\text{FeCl}_3$ ($x=0.67$) 显示了最佳的催化性能(实验 7), 而 $[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{mim}]\text{Cl}-\text{CuCl}_2$ ($x=0.67$) 催化活性却非

常差(实验 10). 上述结果的原因可能是因为合成离子液体所用的金属氯化物的 L 酸酸强度不同造成的, 随着金属氯化物 L 酸酸强度的增加, 所合成的离子液体酸强度随之增强^[11]. 此外, 与前期研究所用催化剂 1-(3-磺酸)-丙基-3-乙基铵氯

锌酸盐 $[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{NEt}_3]\text{Cl}-\text{ZnCl}_2$ ($x=0.67$) 催化剂^[12]相比(实验 12), 离子液体 $[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{mim}]\text{Cl}-\text{FeCl}_3$ ($x=0.67$) 因其结构含有芳香环而具有更佳的热稳定性, 且产物收率更高.

表 1 催化剂种类对 PET 醇解反应的影响

Tab. 1 Effects of different catalysts on alcoholysis reaction of PET

实验	催化剂	PET 醇解率 / %	DBTP 收率 / %	EG 收率 / %
1	—	0	0	0
2	FeCl_3	89.4	85.7	86.4
3	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	93.0	91.6	92.3
4	$\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4$	93.4	89.7	89.9
5	H_2SO_4	70.3	67.3	67.2
6	$[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{mim}]\text{Cl}$	41.9	39.2	39.6
7	$[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{mim}]\text{Cl}-\text{FeCl}_3$ ($x=0.67$)	100.0	97.5	98.2
8	$[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{mim}]\text{Cl}-\text{ZnCl}_2$ ($x=0.67$)	97.6	95.6	96.0
9	$[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{mim}]\text{Cl}-\text{FeCl}_2$ ($x=0.67$)	93.2	91.8	92.1
10	$[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{mim}]\text{Cl}-\text{CuCl}_2$ ($x=0.67$)	90.2	88.0	89.6
11	$[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}-\text{FeCl}_3$ ($x=0.67$)	40.3	36.4	36.6
12	$[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{NEt}_3]\text{Cl}-\text{ZnCl}_2$ ($x=0.67$)	100.0	95.3	95.7 ^[12]

注: 反应条件为 PET 10.0 g, 催化剂 2.0 g, 正丁醇 11.6 g, 反应时间 8 h, 反应温度 210 °C.

2.2 反应条件对醇解反应的影响

由表 2 可见, 反应温度对醇解反应影响显著. 当反应温度为 190 °C 时, PET 醇解率仅为 88.7% (实验 1). 随着反应温度的提高, PET 醇解越来越完全, 产物收率也逐步提高, 当反应温度为 210 °C 时, PET 醇解率为 100%, 且产物 DBTP 和 EG 的收率分别为 97.5% 和 98.2% (实验 3), 这可能是

表 2 反应条件对 PET 醇解反应的影响

Tab. 2 Effects of reaction conditions on alcoholysis reaction of PET

实验	反应温度 / °C	离子液体用量 / g	正丁醇用量 / g	PET 醇解率 / %	DBTP 收率 / %	EG 收率 / %
1	190	2.0	11.6	88.7	86.2	87.0
2	200	2.0	11.6	94.5	92.6	93.4
3	210	2.0	11.6	100.0	97.5	98.2
4	220	2.0	11.6	100.0	95.1	93.2
5	210	1.5	11.6	96.2	95.0	96.1
6	210	2.5	11.6	100.0	97.8	95.4
7	210	2.0	13.5	100.0	97.9	98.0
8	210	2.0	9.7	93.2	91.0	91.6

注: 反应条件为 PET 10.0 g, 反应时间 8 h, 催化剂 $[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{mim}]\text{Cl}-\text{FeCl}_3$ ($x=0.67$).

因为升高反应温度, 不仅提高醇解反应速度, 也有利于 PET 的溶胀及溶解, 提高原料间的可及性, 进而促进醇解反应进行. 之后, 随反应温度的提高 (实验 4), 产物 EG 收率明显降低, 可能是因为反应温度高, EG 发生缩合反应所致. 随着催化剂用量的增加, 醇解反应更有利于进行 (实验 3 和 5 相比), 当催化剂用量为 2.0 g 时 (实验 3), 醇解反应产物收率最高, 再增加催化剂用量 (实验 6), EG 收率明显降低, 其原因可能是因为较多的催化剂用量促进了 EG 的缩合反应, 降低了 EG 的收率. 正丁醇用量对醇解反应影响明显 (实验 7 和 8 相比), 随着其用量由 13.5 g (实验 7) 降至 9.7 g (实验 8), PET 醇解率和产物收率降低明显, 当正丁醇用量为 9.7 g 时, PET 醇解率仅为 93.2%, 产物 DBTP 和 EG 收率分别为 91.0% 和 91.6%. 这是因为, 正丁醇用量少时, 降低了其对 PET 的溶胀、溶解量, 减小了反应底物间的接触, 不利于醇解反应.

由图 1 可见, 在 210 °C 下反应 8 h 时, PET 可完全醇解, 而在 200 °C 下反应 12 h 时, PET 醇解率仍小于 95%. 实验中还发现, 在 210 °C 下反应时, 短纤 PET 固体颗粒很快溶胀、溶解到正丁醇

中,反应体系为澄清透明溶液;在 200 °C 下反应时,短纤 PET 固体颗粒溶胀、溶解到正丁醇中的速度较慢,需要很长的时间 PET 颗粒才能溶胀、溶解到正丁醇中.可见,反应温度对 PET 溶胀或溶解存在显著影响.作为一类质地坚硬、紧密的高分子线性聚合物,当 PET 未溶解或溶胀时,其与正丁醇反应的接触面积有限,反应速率低,而反应温度较高,有利于 PET 颗粒在反应体系中的溶胀、溶解,形成均相反应体系,促进醇解反应进行.

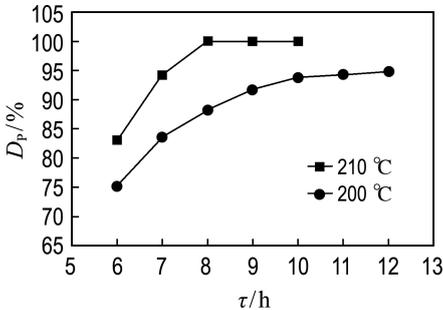


图 1 反应时间对 PET 醇解率的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on the conversion of PET

2.3 催化剂重复使用性能

PET 醇解实验中离子液体回收率为 95%~99%,可能是在转移物料过程中存在流失所致.为了维持其用量的不变,在适当补加一定量的离子液体后,考察了催化剂 $[\text{HO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{-mim}]\text{Cl-FeCl}_3$ ($x=0.67$) 的重复使用性能,实验结果见表 3.由表可见,催化剂重复使用 7 次时,醇解反应中 PET 醇解率和产物收率未见明显降低,表明催化剂具有良好的重复使用性能.其原因可能是因为,首先,离子液体具有良好的热稳定性;其次,离子

表 3 催化剂 $[\text{HO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{-mim}]\text{Cl-FeCl}_3$ ($x=0.67$) 的重复使用性能

Tab. 3 Reusability of $[\text{HO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{-mim}]\text{Cl-FeCl}_3$ ($x=0.67$)

重复次数	离子液体回收率/%	PET 醇解率/%	DBTP 收率/%	EG 收率/%
1	98.2	100	97.5	98.2
2	98.7	100	96.8	98.1
3	95.8	100	97.2	98.3
4	97.4	100	97.0	97.8
5	98.6	100	96.6	98.0
6	99.0	100	97.3	98.5
7	97.8	100	96.9	97.9

注:反应条件为 PET 10.0 g,离子液体 2.0 g,正丁醇 11.6 g,反应时间 8 h,反应温度 210 °C.

液体中烷基磺酸以共价键键连在离子液体阳离子上,而阴离子为密度较大的 L 酸性的金属氯酸盐,使用和分离过程中损失较少.

2.4 醇解反应机理

PET 降解在任何催化条件下,都是从 PET 链的酯键断裂开始,然后解聚为低聚体,最终解聚为单体,如对苯二甲酸二异辛酯(DOTP)和对苯二甲酸二乙二醇酯(BHET)^[13].利用 FT-IR 分析 PET 原料和反应剩余 PET,结果如图 2 所示.由图 2 可以看出,PET 未完全醇解时,大部分的峰都明显变宽或变强,这是由于聚合物长链断裂导致基团间位阻作用减弱而造成的^[14-16].如 3 430 cm^{-1} 处是链末端羟基伸缩振动峰,该峰的增强说明了 PET 在醇解过程中长链随机断裂生成了更多的末端羟基基团.可见,醇解过程包含有 PET 分子链内酯键断裂.这可能是因为在醇解反应初期,随着 PET 的溶胀,PET 处于软玻璃态,链的柔性增加、活动性变强且活动范围变大,使得 PET 链间产生空穴,正丁醇和离子液体可占据这些空穴,溶胀后的 PET 分子链间距变大,分子间作用力变弱,醇分子的羟基氧原子进攻链内羰基碳原子变得更容易,使 PET 链内酯键断裂,生成可溶于反应体系的低聚物^[17].此外,醇解过程中,产物 DBTP 和 EG 两种产物的生成量逐渐增加,说明反应过程中有链末端酯键的断裂.由此,推测 PET 降解反应机理如下:

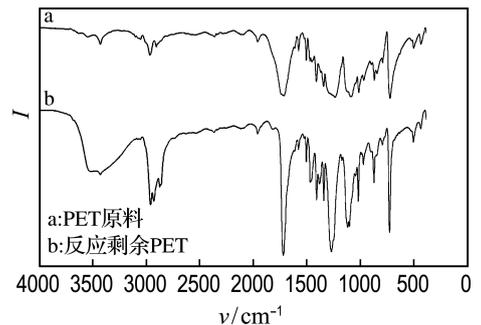
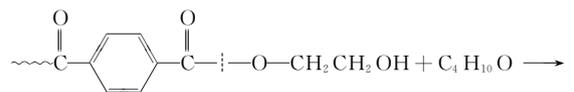
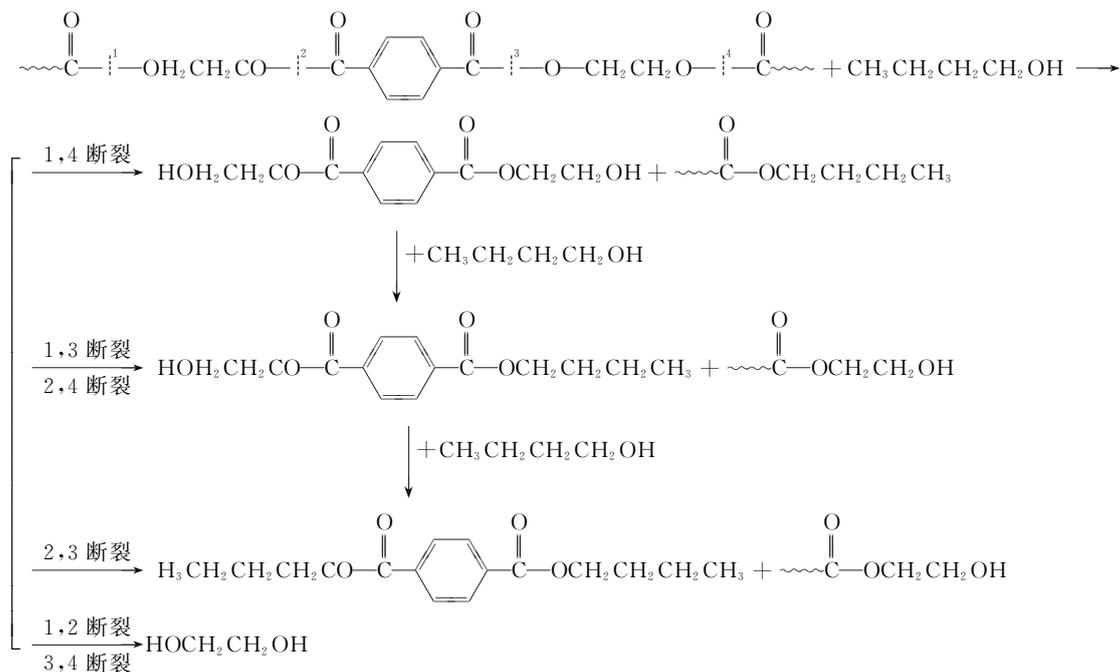


图 2 PET 原料和反应剩余 PET 的 FT-IR 图
Fig. 2 FT-IR spectrum of raw PET and the residual PET

链末端酯键断裂:



链内酯键断裂:



3 结 语

以双酸型离子液体 $[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3\text{-mim}]\text{Cl-FeCl}_3$ ($x=0.67$)为催化剂研究了 PET 正丁醇醇解反应. 结果表明, 催化剂两酸性位间的协同催化能显著提高催化剂的催化性能, 在 n (PET 重复单元) : n (正丁醇) = 1 : 3, m (PET) : m (催化剂) = 5 : 1, 反应温度 210 °C, 反应时间 8 h 的较佳反应条件下, PET 醇解率为 100%, 产物 DBTP 和 EG 收率均超过 97%, 且所用催化剂重复使用 7 次, 其催化性能未见明显降低, 具有良好的重复使用性能. 此外, 对 PET 醇解机理进行了研究, 结果表明, PET 醇解过程是链内酯键断裂和链末端酯键断裂协同完成的.

参 考 文 献:

- [1] 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. (in Chinese)
- [2] 郑宁来. 2020 年世界 PET 产销情况[J]. 聚酯工业, 2017, 30(2): 4.
ZHENG Ninglai. World PET production and marketing in 2020 [J]. *Polyester Industry*, 2017, 30(2): 4. (in Chinese)
- [3] 贾树勇, 徐占林, 俞晓玉, 等. 废 PET 聚酯醇解法制

备增塑剂 DOTP 的催化剂研究进展[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版), 2005(2): 55-57.

- JIA Shuyong, XU Zhanlin, CHOU Xiaoyu, *et al.*. Progress of research on catalysts for synthesis of plasticizer DOTP from waste PET by alcoholysis method [J]. *Journal of Jilin Normal University (Natural Science Edition)*, 2005(2): 55-57. (in Chinese)
- [4] 孔祥建, 张之鹤. 废聚对苯二甲酸乙二醇酯的醇解研究[J]. 塑料工业, 2012, 40(4): 86-90.
KONG Xiangjian, ZHANG Zhihe. Study on alcoholysis of waste PET [J]. *China Plastics Industry*, 2012, 40(4): 86-90. (in Chinese)
 - [5] 张民芳, 刘仕伟, 于世涛, 等. Brönsted-Lewis 双酸型离子液体催化制备生物柴油[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2013, 34(2): 142-147.
ZHANG Minfang, LIU Shiwei, YU Shitao, *et al.*. Synthesis of biodiesel from soybean oil catalyzed by Brönsted-Lewis acidic ionic liquid [J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2013, 34(2): 142-147. (in Chinese)
 - [6] LIU Shiwei, ZHOU Lin, LI Lu, *et al.*. Isooctanol alcoholysis of waste polyethylene terephthalate in acidic ionic liquid [J]. *Journal of Polymer Research*, 2013, 20(12): 310-315.
 - [7] CHEN Jinyang, LV Jingxiao, JI Yimei, *et al.*. Alcoholysis of PET to produce dioctyl terephthalate by isooctyl alcohol with ionic liquid as cosolvent [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 107: 178-183.

- [8] ALNAQBI M A, MOHSIN M A, BUSHEER R M, *et al.* Microwave assisted glycolysis of poly (ethylene terephthalate) catalyzed by 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid [J]. **Journal of Applied Polymer Science**, 2015, **132**(12):41666-41672.
- [9] YUE Qunfeng, XIAO Linfei, ZHANG Milin, *et al.* The glycolysis of poly (ethylene terephthalate) waste: Lewis acidic ionic liquids as high efficient catalysts [J]. **Polymers**, 2013, **5**(4): 1258-1271.
- [10] HONG Y, GRUVER V, FRIPIAT J J. Role of Lewis acidity in the isomerization of *n*-pentane and *o*-xylene on dealuminated H-mordenites [J]. **Journal of Catalysis**, 1994, **150**(2):421-429.
- [11] YANG Yali, KOU Yuan. Determination of the Lewis acidity of ionic liquids by means of an IR spectroscopic probe [J]. **Chemical Communications**, 2004, **10**(2):226-227.
- [12] LIU Shiwei, WANG Zhiping, LI Lu, *et al.* Butanol alcoholysis reaction of polyethylene terephthalate using acidic ionic liquid as catalyst [J]. **Journal of Applied Polymer Science**, 2013, **130**(3):1840-1844.
- [13] LI Xuekun, LU Hui, GUO Wenzhe, *et al.* Reaction kinetics and mechanism of catalyzed hydrolysis of waste PET using solid acid catalyst in supercritical CO₂ [J]. **AIChE Journal**, 2015, **61**(1):200-214.
- [14] MIDDLETON A C, DUCKETT R A, WARD I M, *et al.* Real-time FTIR and WAXS studies of drawing behavior of poly (ethylene terephthalate) films [J]. **Journal of Applied Polymer Science**, 2001, **79**(10):1825-1837.
- [15] LU X F, HAY J N. Crystallization orientation and relaxation in uniaxially drawn poly (ethylene terephthalate) [J]. **Polymer**, 2001, **42**(19):8055-8067.
- [16] HOLLAND B J, HAY J N. The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy [J]. **Polymer**, 2002, **43**(6): 1835-1847.
- [17] 崔晓. 离子液体的制备及催化降解聚酯树脂的性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2009. CUI Xiao. Synthesis of ionic liquids and their catalytic performance in depolymerization of polyethylene terephthalate [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2009. (in Chinese)

Study of preparation of dibutyl terephthalate by alcoholysis of waste PET catalyzed by diacid ionic liquid

LI Haiyan¹, LIU Shiwei^{*1,2}, YU Shitao¹

(1. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. Key Laboratory of Biomass Energy and Materials of Jiangsu Province, Nanjing 210042, China)

Abstract: The synthesis of high value plasticizer dibutyl terephthalate (DBTP) with terephthalic acid by direct esterification method has some drawbacks, such as high raw material price, large emission of three industrial wastes, large amount and difficulty in separate and no reusable of catalyst. In order to solve such problems, a new type of environment-friendly and reusable catalyst, named Brönsted-Lewis diacid ionic liquid (IL), is proposed to produce DBTP. It is found that diacid IL 1-(3-sulfonic)-propyl-3-methylimidazolium chloroironate [HO₃S-(CH₂)₃-mim]Cl-FeCl₃ (molar fraction *x* of FeCl₃ is 0.67) is an efficient catalyst for alcoholysis of low-cost waste polyethylene terephthalate (PET), and the optimum reaction conditions are obtained as follows; *n*(PET repeat units) : *n*(*n*-butanol) = 1 : 3, *m*(PET) : *m*(catalyst) = 5 : 1, reaction temperature 210 °C and reaction time 8 h. Under the above reaction conditions, the conversion of PET reaches 100%, and the yields of DBTP and ethylene glycol (EG) are 97.5% and 98.2%, respectively. Additionally, compared with traditional catalysts, the IL catalyst has best performance, and the proposed catalyst separated from the product can be reused for seven times without obvious decrease in its catalytic performance. The mechanism of PET chains scission is proved to be a combination of chain end and random chain scission by Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR) analysis.

Key words: diacid ionic liquid; catalysis; alcoholysis; polyethylene terephthalate (PET)