

## 乙二醇选择性电氧化用于涤纶树脂的回收利用

杨笑, 马一鸣, 季增锐, 公彦美, 房忠雪\*

盐城师范学院化学与环境工程学院, 江苏 盐城 224007

**摘要:** 聚对苯二甲酸乙二醇酯(涤纶树脂, 简称PET)作为一类常见的塑料制品, 其回收再利用可以有效减少环境污染和能源消耗, 目前主要分为机械与化学两类回收方式。但目前化学回收法仍存在不足, 并未广泛应用, 主要问题之一是水解产物分离提纯困难。因此, 以可再生能源为驱动力, 将电催化与PET回收转化相结合, 利用镍泡沫作为工作电极使氢氧化钠溶液中的乙二醇逐步氧化为乙醇醛、乙醇酸钠, 最终生成易于沉淀分离的草酸钠, 从而避免能源大量消耗, 提高经济效益。本新创实验实现学科交叉, 涉及多种基础实验操作, 提升学生综合专业素养。有助于学生了解绿色化学与可持续发展理念, 拓展专业视野, 激发科学探索兴趣。

**关键词:** 电氧化; PET塑料; 酯水解; 对苯二甲酸; 草酸钠

**中图分类号:** G64; O6

## Selective Electro-Oxidation of Ethylene Glycol for Recycling of Polyethylene Terephthalate

Xiao Yang, Yiming Ma, Zengrui Ji, Yanmei Gong, Zhongxue Fang \*

School of Chemistry and Environmental Engineering, Yancheng Teachers University, Yancheng 224007, Jiangsu Province, China.

**Abstract:** Polyethylene terephthalate (PET) is common in plastic products, and its recycling by mechanical or chemical methods can effectively reduce environmental pollution and energy consumption. However, the chemical recycling method has not been extensively used because of the complexity of product separation. Therefore, electrocatalysis was combined with PET recycling by utilizing renewable energy as the driving force. Nickel foam was used as the working electrode to oxidize glycol, producing glycolaldehyde and sodium glycolate, which were further oxidized to obtain sodium oxalate. This reaction is economically beneficial and reduces energy consumption. Moreover, the innovative experiment is interdisciplinary, involving various fundamental experimental methods, and improves the understanding of students. In addition, it helps students understand the concept of green chemistry and sustainable development, which expands their professional horizon and stimulates their research interests.

**Key Words:** Electro-oxidation; Polyethylene terephthalate; Ester hydrolysis; Terephthalic acid; Sodium oxalate

### 1 引言

塑料制品广泛应用于日常生活, 已经成为人类社会的重要组成部分<sup>[1]</sup>。其中聚对苯二甲酸乙二醇酯(涤纶树脂, 简称PET)具有热塑性塑料中最大的韧性、无毒、电绝缘性能好、抗化学药品腐蚀等优点, 通常用于制造电气插座、金属镀膜、矿泉水瓶等。但是每年PET产品只有约30%被回收。传统的填埋和焚烧处理方法不仅浪费大量资源, 而且会造成愈加严重的二次污染, 例如处理不当的塑料

制品会逐渐转化为微塑料和纳米塑料<sup>[2,3]</sup>, 由于其尺寸较小, 更容易在土壤、水和空气中扩散传播难以处理<sup>[4,5]</sup>。

塑料制品的回收主要分为机械回收和化学回收。目前机械回收应用最为广泛, 该方法首先将PET制品粉碎、清洗, 再进行分选、干燥、造粒, 然后注塑、拉伸、吹塑制得塑料产品<sup>[6]</sup>。但是随着循环使用次数增加, 其理化性质与机械强度下降, 不符合原有使用要求, 只能降级使用。与之相比, 化学法可以使PET结构中的酯基发生水解, 生成对苯二甲酸和乙二醇<sup>[7-9]</sup>, 随后通过缩聚即可得到完全再生的PET。但化学法由于水解产物乙二醇的水溶液分离提纯困难, 并未广泛应用。基于该问题, 以可再生能源为驱动力, 利用对乙二醇的选择性电氧化, 最终得到易于沉淀分离的草酸钠。既避免能源大量消耗, 又提高经济效益。

基于上述实验构想, 我们设计了乙二醇电氧化应用于涤纶树脂降解的新创实验, 将电催化与PET回收转化相结合, 可以高选择性制备对苯二甲酸和草酸钠。本实验包含聚合物水解、减压抽滤、电催化物质转化等一系列化学教学内容, 并且具有安全、易操作、重复性好、产率高等优点, 可应用于大学基础化学实验<sup>[10]</sup>。为加深基础教学与日常生活、科技前沿的联系, 方便后续开展课外拓展实验, 本实验以生活中常见的PET塑料瓶作为原料, 成功将其降解为对苯二甲酸。并且通过控制电解时长, 使乙二醇选择性转化为附加值更高的乙醇酸(可生产聚乙醇酸, 用于可溶解的医用缝合线、人造骨骼等)。

将本新创实验引入到本科实验教学, 可以提高学生的知识水平和拓展学生的知识面, 培养创造性思维, 帮助学生用科学的眼光发现问题、分析问题、解决问题。同时加深学生对于化学的认同感, 为本科毕业后从事科学研究和服务社会打下坚实的基础。

## 2 实验部分

### 2.1 实验原理

聚对苯二甲酸乙二醇酯结构中含有酯基官能团, 在氢氧化钠溶液中可进行碱性水解, 生成对苯二甲酸钠和乙二醇(图1)。对苯二甲酸钠在酸性条件下, 生成对苯二甲酸(图2)。以泡沫镍作为工作电极与对电极, 对PET水解所得乙二醇-氢氧化钠溶液进行电解。乙二醇失去电子依次被氧化生成乙醇醛、乙醇酸钠, 并最终转化为草酸钠(图3)。

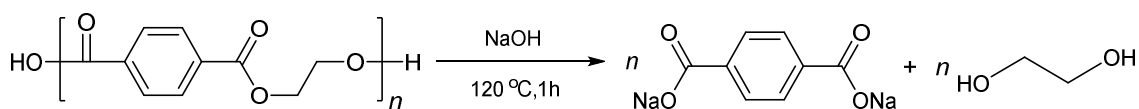


图1 PET的水解

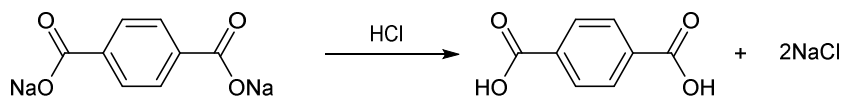


图2 对苯二甲酸钠的酸化

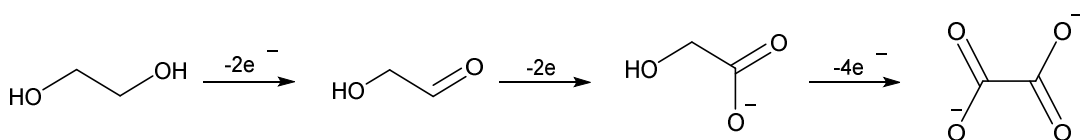


图3 乙二醇的电解

## 2.2 试剂及材料

试剂及材料见表1。

表1 实验试剂与材料

| 试剂    | 纯度及规格                | 厂家           |
|-------|----------------------|--------------|
| 盐酸    | AR, 36%–38%          | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 氢氧化钠  | AR, 99.5%            | 萨恩化学技术有限公司   |
| 无水乙醇  | AR, 99.5%            | 阿拉丁科技有限公司    |
| PET粉末 | 粒径10 $\mu\text{m}$   | 塑之源塑胶原料有限公司  |
| 泡沫镍   | 20 cm $\times$ 30 cm | 昆山市益升电子有限公司  |

## 2.3 仪器

H型电解池(天津艾达恒晟科技发展有限公司), 0.5 L气袋(宁波鸿谱仪器科技有限公司), 分析天平(ES-J220, 天津市德安特传感技术有限公司), 加热型磁力搅拌器(MS-H380-Pro, 大龙兴创实验仪器), 恒温加热磁力搅拌器(DF-101S, 河南予华仪器有限公司), 直流稳压电源(MS-303D, 麦盛能源科技有限公司), 真空干燥箱(DZF-6020, 上海森信实验仪器有限公司), 核磁共振波谱仪(AVANCEII400MHz, 德国Bruker公司), 气相色谱仪(GC-2014C, 日本岛津公司)。

## 2.4 实验步骤

### 2.4.1 PET的水解

在50 mL圆底烧瓶中, 依次加入0.4800 g PET粉末, 20 mL 10 mol·L<sup>-1</sup>氢氧化钠溶液, 放入磁力搅拌子。将反应瓶转移至油浴锅内, 安装回流冷凝管, 通冷凝水, 开启搅拌。加热到120 °C, 反应1 h。反应结束后, 反应液变为淡黄色。将其冷却至室温。圆底烧瓶内有固体沉淀。

### 2.4.2 对苯二甲酸的分离

搭建抽滤装置, 使用玻璃纤维滤纸进行抽滤。滤饼使用少量10 mol·L<sup>-1</sup>氢氧化钠溶液洗涤。将滤液转移到100 mL烧杯中保存, 用于乙二醇的电解。将抽滤所得固体转移到100 mL烧杯中, 加入70 mL热水, 搅拌, 使对苯二甲酸钠充分溶解, 趁热抽滤, 除去不溶性杂质。将滤液转移到100 mL烧杯中。逐滴加入1 mol·L<sup>-1</sup>的盐酸酸化至溶液为酸性(pH=3–4)。此时有大量白色固体析出, 抽滤, 使用少量冰水洗涤, 重复三次。转移产品并烘干至恒重, 称量, 对苯二甲酸的质量为0.3558 g。对苯二甲酸核磁共振氢谱、碳谱谱图见补充材料中图S1和图S2。

### 2.4.3 乙二醇的电解

剪裁2片直径为4 cm的泡沫镍作为工作电极与对电极。将PET水解抽滤所得滤液倒入左侧电解槽。量取20 mL 10 mol·L<sup>-1</sup>氢氧化钠溶液, 倒入右侧电解槽。搭建H型电解池装置。左侧电解槽安装工作电极, 右侧电解槽安装对电极, 右侧电解槽连接气袋, 收集气体。连接直流稳压电源, 工作电极连接电源正极, 对电极连接电源负极。

将H型电解槽加热到100 °C, 调整电流为0.20 A, 恒流电解3 h。电解初期, 阳极未有明显现象, 但随着反应的进行逐渐析出白色固体。电解结束, 冷却至室温, 使固体完全析出。将反应液转移到100 mL烧杯。搭建抽滤装置, 抽滤。用少量乙醇洗涤, 重复三次。烘干至恒重。称量, 草酸钠的质量为0.2730 g。其中草酸钠核磁共振碳谱谱图、所得气体气相色谱谱图见补充材料图S3和图S4。

### 2.4.4 实验拓展

收集生活中常见的PET塑料瓶, 洗净, 粉碎。在50 mL圆底烧瓶中, 依次加入0.5000 g粉碎的PET粉末, 20 mL 5 mol·L<sup>-1</sup>氢氧化钠溶液进行水解, 放入磁力搅拌子, 转移至油浴锅内。安装回流冷凝管, 通冷凝水, 加热到120 °C, 回流反应5 h。反应结束后, 停止加热, 将反应液冷却至室温。圆底烧瓶内有固体沉淀。

搭建抽滤装置,使用玻璃纤维滤纸进行抽滤。滤饼使用少量 $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液洗涤。将上述滤液转移到100 mL烧杯中保存。抽滤所得固体转移到100 mL烧杯中,加入70 mL热水,搅拌,使对苯二甲酸钠充分溶解,趁热抽滤,除去不溶性杂质。将上述滤液转移到100 mL烧杯中。逐滴加入 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸酸化至溶液为酸性( $\text{pH}=3\sim4$ )。出现大量白色固体,抽滤。滤饼使用冰水洗涤,重复三次。转移产品并烘干至恒重,称量。

剪裁2片直径为4 cm的泡沫镍作为工作电极与对电极。在左侧阳极电解槽加入水解抽滤所得滤液;在右侧阴极电解槽中加入20 mL  $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液。搭建H型电解池装置。左侧安装工作电极,右侧安装对电极,右侧阴极连接气袋收集气体。调节温度至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,打开加热。调整电流为0.2 A,恒流电解1.5 h。电解过程中,阳极未有明显现象。电解结束,将电解液转移到茄形烧瓶,通过减压蒸馏除去水分,使固体完全析出。加入盐酸酸化至溶液为酸性( $\text{pH}=3\sim4$ ),分离提纯。利用上述实验,得到对苯二甲酸产率为81%、乙醇酸产率为63%。所得产品在生活中均有广泛应用。拓展了该实验的实用性。乙醇酸核磁共振氢谱、碳谱谱图见附件中图S5和图S6。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 PET水解条件优化

PET水解条件优化如表2所示。首先,考察NaOH溶液浓度对水解反应的影响。当使用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH溶液作为反应液,室温条件下( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )反应1 h, PET只能水解17%。随着NaOH溶液浓度增大, PET的水解比例不断提高。以 $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH溶液作为反应液,室温反应1 h ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )时,水解比例为32%。以 $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH溶液作为反应液,室温反应1 h ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )时,可以水解47%。为进一步增加水解比例,提高水解过程反应温度。选择 $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH溶液作为反应液,  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时水解比例72%,温度升高至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,水解比例提高至88%。当加热至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,反应1 h时, PET水解比例达到95%。若再进一步提高反应温度,溶液将发生沸腾,影响反应效果,当进一步提高氢氧化钠浓度时,水解比例未有明显增加,综上所述,以 $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH溶液为反应液,  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热回流反应1 h为最优条件。

表2 PET水解条件的优化

| 序号 | NaOH溶液浓度/( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 水解比例 <sup>a</sup> /% |
|----|---------------------------------------------|------------------------|----------------------|
| 1  | 1                                           | 25                     | 17                   |
| 2  | 5                                           | 25                     | 32                   |
| 3  | 10                                          | 25                     | 47                   |
| 4  | 10                                          | 60                     | 72                   |
| 5  | 10                                          | 100                    | 88                   |
| 6  | 10                                          | 120                    | 95                   |
| 7  | 12                                          | 120                    | 96                   |
| 8  | 15                                          | 120                    | 96                   |

<sup>a</sup>水解比例为 $n_{\text{已水解}}/n_{\text{总}} \times 100\%$

#### 3.2 乙二醇电解条件优化

##### 3.2.1 工作电极筛选

电极材料作为乙二醇电解的催化剂,其催化性能对于电解过程至关重要。因此我们首先对电极材料进行筛选。基于实验成本与原料易得的考虑,我们选择铁、镍和铜三种金属泡沫作为电解催化剂进行性能测试。实验结果表明,当以铜泡沫与铁泡沫作为工作电极施加正电压时,金属泡沫会发生溶解,溶液变为蓝色(图4A)和黄色(图4B),表明溶液中生成了铜离子和铁离子。两种金属泡沫的稳定性不适宜用于电催化乙二醇氧化实验,并且产生的金属盐会对目标产物草酸钠造成污染。与之对

比, 当以镍泡沫作为工作电极施加正电压时, 溶液保持无色(图4C)。并且随电解时间延长, 析出白色固体, 生成草酸钠未被金属镍污染。综上所述, 本新创实验使用镍泡沫为乙二醇电解的最佳电极材料。

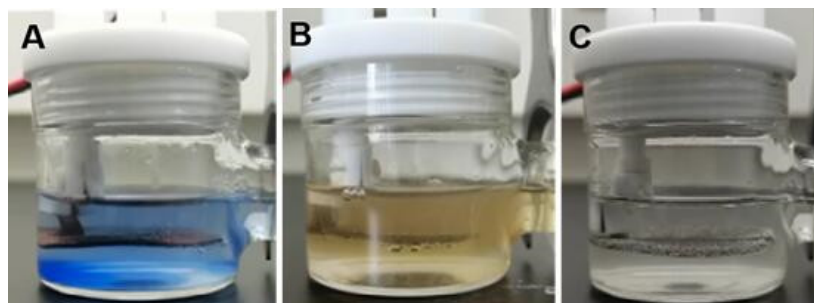


图4 不同金属作为工作电极

(A) 铜泡沫; (B) 铁泡沫; (C) 镍泡沫

电子版为彩图

### 3.2.2 电解条件优化

在恒电流电解过程中, 随施加电流的增大( $>0.50\text{ A}$ ), 乙二醇氧化为草酸钠的理论电解时长逐渐缩短, 但是过大的电流容易导致水氧化副反应发生, 不利于乙二醇电氧化。通过减小电流可以有效抑制副反应发生, 但电流过小( $<0.05\text{ A}$ ), 理论电解时长增加, 不适合本科实验教学( $>10\text{ h}$ )。综合考虑电解效率与反应时长, 将电流设定为 $0.20\text{ A}$ , 电解时长约为 $3\text{ h}$ 。

## 3.3 产物杂质去除方法

### 3.3.1 对苯二甲酸分离提纯

通过提高水解溶液中钠离子浓度, 利用溶度积常数( $K_{\text{sp}}$ ), 使水解产物的溶解度降低, 析出对苯二甲酸钠沉淀。随后, 抽滤除去水溶性的乙二醇。再通过热水溶解对苯二甲酸钠, 抽滤, 除去不溶性杂质和未反应的PET固体。由于对苯二甲酸在水中溶解度低, 最后通过盐酸酸化使其析出, 抽滤, 分离得到对苯二甲酸固体, 用少量冰水洗涤, 除去产物残留的少量盐酸。

### 3.3.2 草酸钠分离提纯

通过提高电解液中钠离子浓度, 利用溶度积常数( $K_{\text{sp}}$ ), 使电解产物的溶解度降低, 析出草酸钠沉淀。抽滤, 将草酸钠和电解液分离, 再用乙醇清洗草酸钠沉淀, 除去残留的氢氧化钠。

## 3.4 实验的安全性和可行性

### 3.4.1 实验的安全性

本新创实验涉及氢氧化钠、PET粉末、盐酸等药品, 均为本科生实验常用化学试剂, 因此本实验原料易得。其中, 要注意盐酸为无色透明的液体, 有强烈的刺激性气味, 具有较高的腐蚀性, 在配制溶液时要在通风橱中操作。氢氧化钠性状为白色不透明固体, 易潮解。属于碱性腐蚀品, 注意不要触碰到皮肤上。若触碰皮肤, 须及时使用大量冷水进行冲洗。PET粉末颗粒较小, 使用时须佩戴防尘口罩。实验过程中产生的气体, 用气袋进行收集并密封, 防止泄露。

### 3.4.2 废液的处理

本实验过程中, 产生的废液主要为氢氧化钠水溶液, 因此用盐酸对溶液进行中和, 调节pH为中性, 再倒入指定废液桶中。

### 3.4.3 实验的可行性

为进一步验证PET回收利用的可行性, 在课余时间组织20名学生进行开放实验(图5)。学生实验得到的产品收率略低于本次改进实验, 教学效果良好, 验证了本实验具有良好的重复性(实验具体数

据见补充材料表S1)。此外,本新创实验需要教学时长约6 h,符合综合化学实验教学时长要求。

PET水解、分离实验,总时长需要2 h,可设计为有机化学实验。乙二醇电解实验,总时长4 h,可设计为物理化学中电化学实验,可以根据教学要求灵活安排。实验拓展部分,通过控制电解时长,可以制备乙醇酸,总时长约8 h,适合作为学生的课外拓展与开放实验。



图5 多组学生进行开放性实验

#### 3.4.4 成本核算

本新创实验以废旧PET为原料,在水解与电氧化过程中氢氧化钠、电能不断消耗,最终得到对苯二甲酸、草酸钠等产物。通过市场调研,进行成本核算,收益可观,有一定的研究与应用前景(表3)。

表3 成本核算

| 项目名称  | 质量/吨 | 价格/元  |
|-------|------|-------|
| PET原料 | 1.00 | -1500 |
| 氢氧化钠  | 0.83 | -2070 |
| 电能消耗  | —    | -600  |
| 氢气    | 0.04 | +700  |
| 对苯二甲酸 | 0.86 | +4730 |
| 草酸钠   | 0.70 | +3500 |
| 合计    | —    | +4760 |

## 4 创新性

- (1) 以塑料回收为切入点,培养学生发现、分析、解决问题的能力。
- (2) 符合本科实验教学,实现多学科交叉,提高学生综合素养。
- (3) 帮助学生理解绿色化学与可持续发展理念,聚焦科研热点问题。

## 5 结语

本新创实验以PET塑料为原料,通过将电催化与传统碱性水解相结合,制备对苯二甲酸、乙醇酸和草酸钠等产物。融合了有机化学、物理化学、高分子化学等学科,包含聚合物水解、减压抽滤、电催化物质转化等一系列化学教学内容。通过将实验内容和日常生活紧密联系,以废旧PET回收利用为切入点,有助于学生理解绿色化学与可持续发展理念,拓展专业视野,激发科学探索兴趣。

补充材料：可通过链接<https://www.dxxh.pku.edu.cn>免费下载。

### 参 考 文 献

- [1] Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1700782.
- [2] Uekert, T.; Kasap, H.; Reisner, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15201.
- [3] Editorial. *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 945.
- [4] Jiao, X. C.; Zheng, K.; Chen, Q. X.; Xie, Y. *Angew. Int. Ed. Chem.* **2020**, *59*, 15497.
- [5] Rahimi, A.; Garcia, J. M. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0046.
- [6] Tournier, V.; Topham, C. M.; Gilles, A.; David, B. *Nature* **2020**, *580*, 216.
- [7] Ugduler, S.; Denolf, R.; Roosen, M. *Green Chem.* **2020**, *22*, 5376.
- [8] Mishra, S.; Goje, A. S. *Polym. Int.* **2003**, *52*, 337.
- [9] Wang, L.; Nelson, G. A.; Toland, J. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 13362.
- [10] 2013–2017年教育部高等学校化学类专业教学指导委员会. 大学化学, **2017**, *32* (8), 1.