



废PET化学升级回收制备DOTP增塑剂研究进展

马庆友^{1,4}, 朱广乾^{3,4}, 邵锋^{1*}, 车佳宁^{1*}, 宋涛^{2*}, 徐广强^{3,4}, 王亮^{3,4}, 侯鸿斌², 王庆刚^{2,3,4*}

1. 中国海洋大学化学化工学院, 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100

2. 青岛新能源山东省实验室, 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 青岛 266101

3. 山东能源研究院, 青岛 266101

4. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 青岛 266101

*通讯作者, E-mail: feng.shao@ouc.edu.cn; chejianing@ouc.edu.cn; songtao@qibebt.ac.cn; wangqg@qibebt.ac.cn

收稿日期: 2025-07-30; 接受日期: 2025-09-08; 网络版发表日期: 2026-02-03

中国科学院战略性先导科技专项(编号: XDA0540300)、山东省重大科技创新工程(编号: 2022CXGC020604)、山东省泰山学者奖励计划(编号: tstp20240520)和山东省自然科学基金(编号: ZR2024MB131, ZR2023ME008, ZR2023QB156)资助项目

摘要 废弃聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的难降解特性导致严重的环境压力, 其传统回收方法存在明显局限性。同时, 环保增塑剂对苯二甲酸二辛酯(DOTP)需求持续增长, 但其传统的石油基合成路线可持续性不足。鉴于利用PET解聚制备DOTP具有显著的经济、环境和社会效益, 本文系统综述了该领域的最新研究进展, 重点聚焦于均相与非均相催化剂、催化体系及催化反应机理, 并评述了DOTP产物的后处理与分离纯化工艺。此外, 对当前面临的关键挑战与技术难点进行了探讨, 并展望了未来发展前景。本文旨在为发展废弃PET化学升级回收制备高附加值增塑剂DOTP的新方法与新路线提供理论参考。

关键词 PET, DOTP, 化学循环, 热催化, 催化剂

1 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)作为现代工业中应用最广泛的热塑性聚酯材料之一, 凭借其优异的力学强度、尺寸稳定性、透明度及阻隔性能, 已在诸多领域得到广泛应用^[1]。全球PET消费体量巨大, 其年产量已突破亿吨^[2]。然而, PET固有的化学惰性与抗生物降解性导致其废弃物在自然环境中持久残留, 也因此使

环境遭遇严峻挑战^[3~5]。研究表明, 废弃PET在自然环境中完全降解需长达400年以上。目前, 全球仅约30%的PET废弃物得到有效回收利用, 其余主要通过填埋、焚烧或直接进入环境^[2,6]。这不仅造成土地污染与温室气体排放, 更对海洋生态系统及人类健康构成严重威胁^[3,7~9]。

传统废PET处理技术主要涵盖物理回收再生与能量回收两条路径^[10]。物理回收通过熔融造粒制备再生

引用格式: Ma Q, Zhu G, Shao F, Che J, Song T, Xu G, Wang L, Hou H, Wang Q. Advances in synthesizing DOTP plasticizer via chemical upcycling of waste PET. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 767–778, doi: 10.1360/SSC-2025-0211

聚酯, 其工艺虽简便, 但存在明显局限性^[11]。再生过程中分子链发生断裂, 导致材料性能衰减, 故仅适用于低端产品。更为关键的是, 经过多次循环后, 材料综合性能会明显下降, 最终仍难以避免被废弃^[12,13]。能量回收则是通过焚烧发电的方式实现, 该方法虽能减少填埋量, 却不可避免地产生二噁英类剧毒物质及大量二氧化碳, 不仅造成碳资源的浪费, 也与“双碳”政策相悖^[11,14-16]。

相较于传统物理回收方法, 化学回收技术为废PET的处理提供了一条更具可持续性的闭环路径^[17,18]。该技术的核心在于通过解聚反应断裂PET分子链中的酯键, 将其高效地转化为原始单体或可重新用于聚合的单体前驱体^[19-21]。目前, PET化学回收主要采用醇解和水解工艺^[22-25]。其中, 醇解工艺根据所用醇类试剂的不同, 可细分为: 乙二醇醇解, 主要生成对苯二甲酸双羟乙酯(BHET)单体或其低聚物^[21,26-29]; 甲醇醇解(methanolysis), 生成对苯二甲酸二甲酯(DMT)和乙二醇(EG)^[23,30-32]。水解工艺(hydrolysis)则通常在酸性或碱性条件下进行, 最终产物主要为对苯二甲酸(TPA)和EG^[33-37]。这些解聚产物经过分离与纯化后, 即可作为高品质原料重新用于PET的合成, 实现材料的闭环循环利用。PET化学回收不仅局限于单体回收, 还展现出显著的资源化价值提升潜力。通过特定的化学解聚路线, 废PET可被定向转化为高附加值的化学品^[38-40]。一个典型的成功案例是将其转化为环保型增塑剂——对苯二甲酸二异辛酯(DOTP)^[41,42]。这种将废弃塑料升级再造为高值化学品的策略, 不仅拓展了PET废料的资源化利用途径, 还显著提升了化学回收过程的经济效益和环境效益, 为构建可持续的塑料循环经济体系提供了重要的技术支撑^[43,44]。

DOTP作为性能卓越的非邻苯类增塑剂, 在电线电缆、高端聚氯乙烯(PVC)制品等领域具有重要应用^[45]。而传统增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)因其分子结构中含有的邻苯二甲酸酯基团具有潜在内分泌干扰性, 被证实可能干扰人体激素平衡, 尤其对婴幼儿及青少年的生殖发育系统存在不良影响, 这类物质在环境中难以降解且易通过食物链累积, 对生态系统和人类健康构成潜在威胁^[46,47]。因此, 多国已通过立法对其使用范围和剂量加以严格限制^[48,49]。在此背景下, DOTP作为安全可靠的替代品, 市场需求呈现强劲增长态势。然而, 目前DOTP的主流工业化生产依赖不可

再生的石油资源, 存在成本受原油价格波动影响严重、生产过程高能耗且高碳排放等问题^[37]。在环保压力日益加大与循环经济加速发展的当下, 传统生产路线的可持续性和环境友好性面临严峻挑战。

相比之下, 利用废弃PET通过化学升级回收制备DOTP, 具有多重优势与重要战略意义。首先, 废PET原料成本较低, 能显著提升生产的经济性, 增强产品的市场竞争力。其次, 这一方式可实现废PET的高值化转化, 有效缓解“白色污染”, 同时减少原生石油资源的消耗^[50]。再者, 生产过程中产生的副产物乙二醇可回收利用, 构建起闭环资源利用模式, 大幅提升资源利用效率。此外, 经工艺优化后, 该方式生产的DOTP关键性能与传统石油基产品相当, 能满足下游应用需求^[51]。

废PET制备DOTP的工艺, 成功地将环境负担转化为具有经济价值的可利用资源, 达成了经济效益、环境效益与社会效益的协同统一^[52]。这一工艺不仅为DOTP产业开辟了更具竞争力与可持续性的发展路径, 更为全球范围内解决废PET污染问题提供了切实可行的方案。尽管目前关于PET化学解聚的综述已有不少, 但针对废PET制备DOTP研究的最新进展, 仍缺乏系统的总结与评述。鉴于PET解聚制备DOTP所蕴含的重要经济、环境和社会意义, 本文对该领域的最新研究进展进行概括总结, 重点聚焦于均相和非均相催化剂及其催化机制, 同时探讨DOTP的后处理分离纯化工艺。此外, 本文还深入讨论了该领域存在的挑战和难点问题, 并对其未来发展前景作出展望, 旨在为开发废PET化学升级回收制备高附加值增塑剂DOTP的新方法和新路线提供一定的参考与借鉴。

2 DOTP传统工业化合成技术路线

DOTP的工业化合成路线, 主要是以TPA或DMT为原料, 在催化剂(catalyst, Cat.)的作用下与异辛醇(2-EH)反应制得(图1)。其中, 酯交换法以DMT为原料, 在200℃的条件下与2-EH发生醇解反应生成DOTP。不过, 该方法因产物甲醇具有毒性、原料成本较高等问题, 其应用受到了限制。直接酯化法则以TPA为原料, 在170~230℃的温度范围内, 与2-EH通过固液两相酯化反应生成DOTP。此工艺省去了甲醇回收环节, 不仅设备简单、转化率高, 而且原料易于获取、成本较低, 因而成为主流的合成路径^[49]。然而, 利用TPA为原料直接

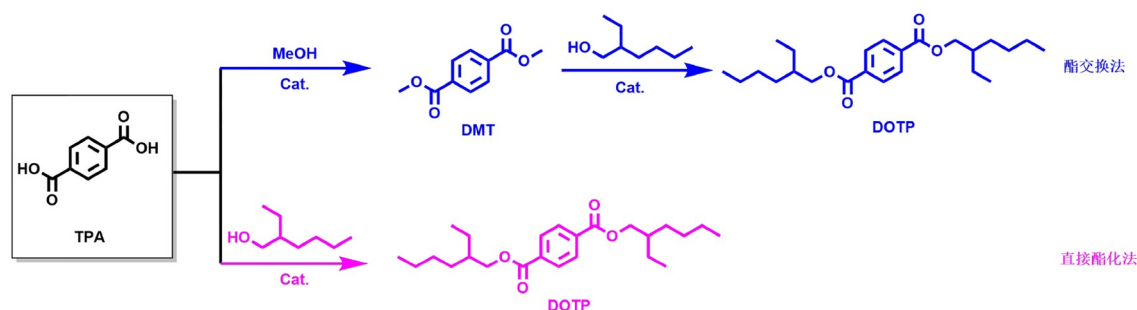


图 1 (网络版彩图) DOTP传统工业化合技术路线

Figure 1 (Color online) Conventional industrial synthesis process for DOTP.

酯化制备DOTP, 尽管方法简便, 但不可避免地会出现与聚酯行业争夺原料的情况. 值得注意的是, PET聚酯在生产过程中会产生废料, 且PET聚酯产品在使用完毕后也会被作为废品处理, 这部分聚酯废料可作为生产DOTP的原材料. 采用这种原料, 不仅易于获取, 还能很好地处理废料, 实现变废为宝, 更符合现代环保理念的要求.

3 废PET制备DOTP最新研究进展

PET制备DOTP的生产工艺主要由酯交换和精制两大环节构成(图2)^[53,54]. 在酯交换过程中, 采用回流工艺使乙二醇与2-EH形成共沸物, 经冷凝回流后进入分离装置实现乙二醇的有效分离, 剩余的2-EH则重新返回反应釜参与反应. 精制环节的核心作用是去除体系中过量的2-EH, 降低产物酸值, 脱除产品色泽, 并清除固体杂质及残留催化剂, 最终获得合格的DOTP产品^[55,56].

作为整个生产工艺的关键环节, 酯交换过程的反应效率与选择性直接影响产品品质及后续处理的难易程度^[57]. 而在酯交换反应中, 催化剂是调控反应进程的核心影响因素, 其性能对反应速率、产物收率及纯度具有决定性作用. 鉴于此, 本综述将系统梳理近年来在PET制备DOTP催化剂开发领域的研究进展, 为相关技术优化提供参考.

3.1 均相催化废PET制备DOTP

3.1.1 酸、碱催化剂

在早期利用废PET制备DOTP的工艺研究中, 科研人员主要采用硫酸、氢氧化钠等酸、碱类物质作为主

要催化剂.

其中, 蒋平等^[58]以硫酸为催化剂开展实验, 他们设定2-EH与PET的摩尔比为2.5:1, 在210℃的反应温度(reaction temperature)下持续反应8.5 h. 实验结果显示, PET的转化率(conversion)达到了99.9%, DOTP的收率(yield)为80%. 但是, 该工艺产出的产品存在明显缺陷, 不仅色泽较深, 影响了产品的外观质量, 而且其体积电阻较小, 这在一定程度上限制了产品在对电性能有较高要求领域的应用. 与此同时, 沈晓洁等^[59]的研究则选用氢氧化钠作为催化剂来合成DOTP. 他们将2-EH与PET的摩尔比设定为3.0:1, 反应温度控制在200℃, 反应时间(reaction time)缩短至3 h, 最终DOTP的收率达到了84%.

尽管这两种酸、碱催化剂在反应中能够起到一定的催化作用, 能够推动废PET向DOTP的转化, 但它们存在着明显的弊端. 由于酸和碱具有较强的腐蚀性, 在反应过程中会对反应设备的内壁造成严重侵蚀. 这不仅会大大缩短反应设备的使用寿命, 从而增加企业的设备维护和更换成本; 而且被腐蚀脱落的金属碎屑等杂质会混入反应体系中, 进而影响最终产品的纯度, 对产品的质量稳定性产生不利影响, 给后续的产品应用带来诸多问题.

3.1.2 金属盐(氧化物)催化剂

金属氧化物与金属盐催化剂作为酸、碱催化剂的替代品, 能够有效解决设备腐蚀问题. 在相关研究中, 主要采用的催化剂包括草酸亚锡^[58]、氧化亚锡^[60]、氯化亚锡^[61]、醋酸铅、醋酸锰、醋酸锌(ZA)^[62]等. 例如, 陈孝福等^[61]采用氯化亚锡催化合成DOTP, 在2-EH与PET的摩尔比为3.0:1、催化剂最佳用量为PET的

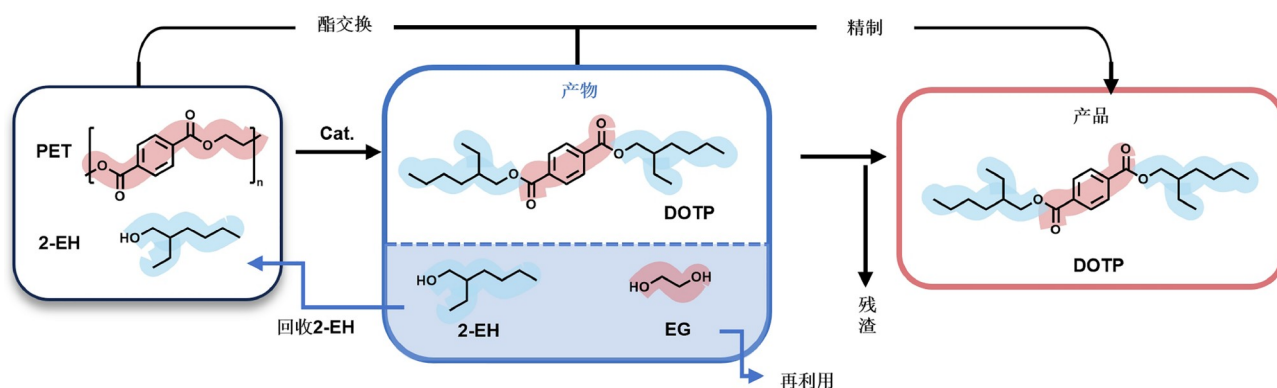


图2 (网络版彩图) PET制备DOTP工艺流程

Figure 2 (Color online) Process for preparing DOTP from PET.

0.20 mol%、反应时间2.5 h的条件下, DOTP的产率达到85.4%, 酯含量为99.77%, 不过产品存在色泽较深的问题. 庄国雄等^[60]则采用氧化亚锡催化合成DOTP, 确定的适宜条件为, 2-EH与PET的摩尔比为3.0:1、催化剂用量为0.4 wt%、反应时间为7 h. 在此条件下, PET的转化率为99.05%, 酯含量为99.1%. 郭丙仁^[62]以醋酸镁为催化剂合成DOTP, 当PET与2-EH的比例为1:6 (g:g)、醋酸镁用量为1 wt%、反应温度为184~190℃、反应时间为5 h (其中解聚时间4.5 h)时, 可以得到浅黄色产品, 收率为77%. 然而, 这类催化剂的活性存在局限, 相关反应需要在高温下长时间进行, 这导致产物色泽普遍较深, 严重影响了产品品质.

席国喜等^[54]采用醋酸锌与氧化镁复合催化剂, 通过解聚聚酯来合成DOTP. 在解聚过程中, 醋酸锌提供的 Zn^{2+} 会与PET分子中的羰基氧配位, 从而增强羰基碳的亲电性; 氧化镁表面的碱中心则通过接受质子, 协同稳定中间体, 加快酯键断裂与酯交换过程. 二者的协同催化效应实现了PET的高效解聚. 当催化剂用量仅为PET质量的1%时, 在200℃下反应8 h, DOTP的收率可达82.3%. 该团队还制备了其他复合催化剂(如醋酸锌与氧化亚锡、氧化铝等的复合体系), 通过对比发现, 醋酸锌与氧化镁体系的催化活性最佳, 所得到的产物色泽浅、透明度高. 此外, 该催化体系为非酸催化体系, 能够避免设备腐蚀问题.

3.1.3 钛酸酯类催化剂

在众多可用于催化PET转化为DOTP的催化剂中, 钛酸酯是应用最为广泛催化剂之一. 它凭借独特的催

化性能, 能够在温度为170~240℃的反应条件下, 高效地促进PET与2-EH之间的酯交换及酯化反应, 为PET向DOTP的转化提供高效的催化路径.

钛酸酯催化剂具有诸多显著优势. 首先, 其用量相对较少, 却能大幅加快反应速率, 显著提升PET的转化率以及DOTP的收率, 在优化的反应条件下, PET转化率可轻松达到99%以上, DOTP收率更是能超过90%, 展现出卓越的催化效率. 其次, 反应结束后, 该类催化剂易于从反应体系中分离出来, 这使得所得产物中杂质含量少、纯度高, 能很好地满足产品质量的要求. 同时, 它还能适应常压等温和的工艺条件, 这在很大程度上降低了对生产设备的要求, 为工业生产节省了设备成本和维护成本, 因此成为了工业上实现PET高效转化为DOTP的重要均相催化方式. 具体来看, 钛酸四丁酯这一典型的钛酸酯催化剂在不同反应条件下的表现(表1): 当2-EH与PET的摩尔比为2.5:1, 反应温度控制在200℃, 反应时间为4 h时, DOTP的收率可达到88.21%; 而当2-EH与PET的摩尔比调整为3.0:1, 反应温度降至190℃, 反应时间延长至8 h后, DOTP的收率略有下降, 为84.64%^[59]. 当2-EH与PET的摩尔比进一步提高到3.5:1, 催化剂用量为0.27 wt%, 反应温度升高至210℃, 反应时间缩短至3.5 h时, DOTP的收率有了明显提升, 达到92.3%^[63]. 这一结果充分体现了原料比例、温度、时间和催化剂用量对反应收率的综合影响.

在其他反应条件下, 钛酸四丁酯的表现也各有特点. 当催化剂用量为0.5 wt%, 以水作为带醇剂, 反应进行8 h, 所得的酯交换率为61.6%, DOTP的含量为

表 1 不同条件下钛酸四丁酯催化PET制DOTP性能

Table 1 The performance of tetrabutyl titanate catalyzing PET to DOTP under different conditions

Entry	Cat./PET (wt%)	2-EH:PET (mol:mol)	Reaction temperature (°C)	Reaction time (h)	DOTP yield (%)	Ref.
1	NA ^{a)}	2.5:1	200	4	88.21	[59]
2	NA	3.0:1	190	8	84.64	[59]
3	0.27	3.5:1	210	3.5	92.3	[63]
4	0.5	NA	190–220	8	76	[64]
5	0.2	2.5:1	215–220	7	90	[65]

a) NA=not available, 表示数据原文中未提及或缺失.

76%, 并且产品具有色泽浅的优点, 在产品外观上具有一定优势^[64]. 另外, 当2-EH与PET的摩尔比为2.5:1, 反应温度控制在215~220°C, 反应时间为7 h, 催化剂用量为0.2 wt%时, DOTP的收率为90%, 同时产品色泽浅, 兼顾了收率和产品外观品质^[65].

综上所述, 钛酸酯催化剂, 尤其是钛酸四丁酯, 在PET转化为DOTP的反应中, 通过合理调控反应条件, 能够展现出优异的催化性能, 为工业上高效、优质地生产DOTP提供了可靠的技术支持.

在废PET化学解聚制备DOTP的研究中, 除了单独使用钛酸四丁酯作为催化剂外, 其催化活性可通过与溶剂或其他催化剂的复配得到进一步强化, 核心在于利用协同效应降低反应阻力、加速酯键断裂与重组, 主要包括以下两种催化体系.

溶剂辅助协同催化体系: 石晓永等^[53]研究发现, 以钛酸四丁酯为催化剂、*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为溶剂时, 可显著提升PET与2-EH醇解制备DOTP的效率. NMP作为典型的非质子极性溶剂, 其分子结构中的极性基团能与PET分子链中的酯基形成弱相互作用, 从而有效破坏PET的结晶结构并促进其溶解, 这一过程大幅降低了固液两相的传质阻力, 使原本难以接触的PET酯键与催化剂、醇试剂充分接触, 加速反应从异相阶段转入均相阶段. 在此基础上, 钛酸四丁酯的高催化活性得以充分发挥, 其金属离子可与酯基羰基配位, 活化酯键并促进2-EH的亲核攻击. 两者的协同作用使反应效率显著提升, 当钛酸四丁酯使用量为PET质量0.5%、2-EH与NMP的体积比为4、反应仅2 h时, DOTP的收率即可达到78.10%. 该工艺通过溶剂辅助大幅缩短了反应周期, 为PET的快速、高效转化提供了可行路径.

复合催化剂协同增效体系: 沈国良等^[66]则采用醋

酸锌与钛酸四丁酯组成复合催化剂, 用于废PET的醇解反应. 在这一体系中, 两种催化剂呈现出明确的功能分工与协同效应, 钛酸四丁酯中的钛离子通过与PET分子中酯基的羰基氧配位, 显著增强羰基碳的亲电性, 为2-EH的亲核攻击创造条件. 而醋酸锌则通过提供锌离子辅助促进酯交换反应中的中间体转化, 进一步加速酯键断裂与新酯键形成. 这种“活化酯键+促进交换”的协同机制, 使催化效率远高于单一催化剂. 实验数据显示, 在废聚酯与2-EH的摩尔比为1:3.0、醋酸锌与钛酸四丁酯用量均为2.0 wt%、反应6 h的条件下, DOTP的收率可高达92.64%. 该工艺不仅解聚效率高、DOTP选择性好, 且步骤简单、设备要求低, 更贴合工业化生产对成本与操作的实际需求.

3.1.4 离子液体催化剂

离子液体因具有可设计的结构、强极性、低挥发性及优异的溶解与催化性能, 近年来在废PET解聚领域展现出巨大潜力, 尤其在解决传统催化剂回收难、腐蚀性强等问题上优势显著, 主要包括以下三种类型.

(1) 双酸型离子液体的协同催化: 于世涛等^[51]设计并制备了(3-磺酸丙基)三乙基铵氯铁酸盐离子液体[HO₃S-(CH₂)₃-NEt₃]Cl-FeCl₃, 将其用于PET醇解反应时表现出极高的催化活性(图3). 该离子液体的核心优势在于其“双酸位点协同”机制: 分子中的磺酸基(-SO₃H)作为Brönsted酸位点, 可提供质子(H⁺)促进PET酯键的质子化, 削弱酯键稳定性; 而FeCl₃衍生的[Fe₂Cl₇]⁻则作为Lewis酸位点, 通过与PET羰基氧配位进一步活化酯键, 两者共同增强羰基碳的亲电性, 加速2-EH的亲核进攻与酯交换反应. 同时, 离子液体的强极性环境还能促进PET溶解与反应物传质, 进一步缩短反应周期. 在[HO₃S-(CH₂)₃-NEt₃]Cl-FeCl₃体系中, 通过调整

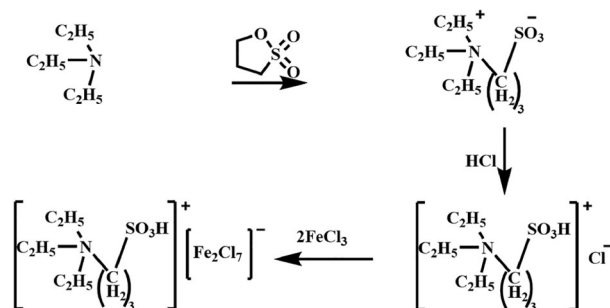


图3 离子液体 $[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{NEt}_3]\text{Cl}-\text{FeCl}_3$ 的合成

Figure 3 Synthesis of ionic liquid $[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{NEt}_3]\text{Cl}-\text{FeCl}_3$.

FeCl_3 摩尔分数(x)调控酸性特征, 当 $x>0.5$ 时呈现Brönsted-Lewis双酸性, 且随 x 增加催化活性增强, 在 $x=0.67$ 时催化效果最佳. 在优化条件下, PET转化率可达100%, DOTP与EG的产率分别提升至97.6%和96.6%. 更重要的是, 该离子液体与产物易形成分层, 无需复杂分离工艺即可实现催化剂回收, 且其结构稳定性优异, 重复使用7次后, PET转化率仍保持100%, DOTP产率维持在93%以上. 这种双酸型离子液体突破了传统催化剂“高活性与易回收不可兼得”的瓶颈, 实现了“反应-分离”一体化, 为工业化应用奠定了基础.

(2) 低共熔溶剂高效催化: 张锁江等^[42]则聚焦于氯化胆碱(ChCl)基低共熔溶剂(DES), 以其为催化剂、2-EH为反应介质进行废PET醇解. 研究发现(图4), ChCl 与ZA形成的DES催化效果最佳, 其作用机理与氢键网络和金属离子活化密切相关, DES中的氯化胆碱烷基氢可与ZA的羰基氧形成氢键, 同时2-EH的羟基氢与ZA的羧酸根相互作用, 使2-EH的O-H键极性增强、更易解离出氢. 而ZA中的 Zn^{2+} 则通过配位活化PET的羰基, 羧酸根则辅助活化2-EH的羟基, 两者协同加速酯键断裂与酯交换反应. 这种协同作用使反应效率大幅提升, 在DES用量为5 wt%、PET与2-EH摩尔比1:5、 180°C 反应1 h的条件下, PET转化率达100%, DOTP产率达84.7%. 该工艺的突出优势在于, DES制备简单、原料成本低且毒性小, 反应时间从传统工艺的数小时缩短至1 h, 且反应在常压下进行, 大幅降低了设备要求与能耗, 更适合规模化工业生产.

(3) 离子液体共溶剂与固体催化剂协同: 陈晋阳等^[67]则将离子液体 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 作为共溶剂, 与ZA组成复合体系, 在常压回流条件($190\sim 200^\circ\text{C}$)下实现废PET

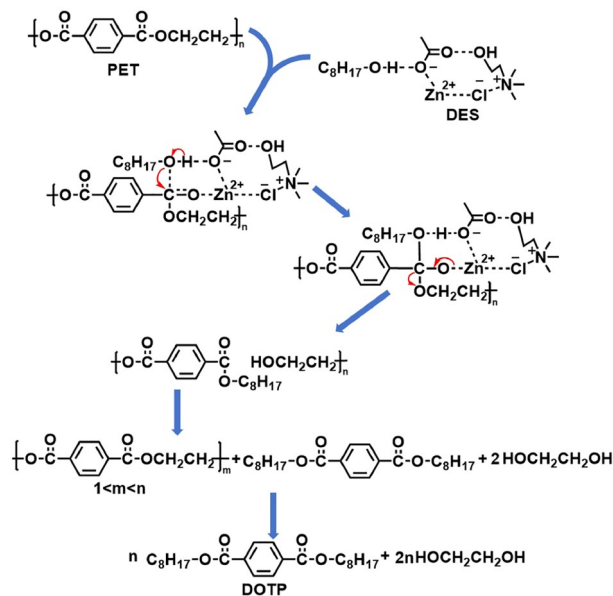


图4 (网络版彩图) DES催化的PET解聚反应机制

Figure 4 (Color online) The depolymerization mechanism of PET catalyzed by DES.

的高效醇解. 相较于钛酸四丁酯, ZA虽为固体且难溶于醇和离子液体, 但具有易分离、成本更低的优势. 在此体系中, $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 凭借其强极性, 通过分子间作用力破坏PET结晶结构, 促进PET在反应体系中分散与溶解, 为ZA催化提供充足反应位点. 而ZA则通过 Zn^{2+} 活化PET酯键, 加速酯交换反应. 两者的“助溶+催化”协同使反应效率显著提升, 在 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 、2-EH与PET质量比为2:2:1、催化剂使用量为PE质量的1.2%条件下反应5 h即可实现PET近100%转化, DOTP产率达93.1%, 较传统无离子液体的常压醇解法(反应需10 h以上)大幅缩短了反应周期. 此外, $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 稳定性优异, 重复使用4次后, PET降解率与DOTP产率均无明显下降, 进一步降低了工艺成本.

总体而言, 均相催化体系从早期的高腐蚀、低品质, 逐步发展为高效、低毒、高选择性的钛酸酯及离子液体体系, 通过协同效应和工艺优化, 不断提升DOTP的产率与品质, 为工业化应用提供了多元可行路径(表2).

3.2 非均相催化废PET制备DOTP

非均相催化剂主要涵盖固体酸催化剂、金属氧化物催化剂和负载型催化剂等类别. 其中, 固体酸催化剂

表 2 均相催化剂催化PET制DOTP性能对比

Table 2 Performance comparison of homogeneous catalysts for PET conversion to DOTP

Entry	Cat.	Cat./PET (mol%)	2-EH:PET (mol:mol)	Reaction temperature (°C)	Reaction time (h)	PET conversion (%)	DOTP yield (%)	Ref.
1	H ₂ SO ₄	0.3	2.5:1	210	8.5	100	80	[58]
2	NaOH	NA ^{a)}	3.0:1	200	3	NA	84	[59]
3	SnCl ₂	0.2	3.0:1	210–220	2.5	NA	85.4	[61]
4	SnO	0.4	3.0:1	220	7	99	NA	[60]
5	Mg(Ac) ₂	1	6.0:1	184–190	5	NA	77	[62]
6	Zn(Ac) ₂ -MgO	1	3.0:1	200	8	NA	82.3	[54]
7	Ti(OBu) ₄	0.5 (wt%)	4.0:1	182–198	2	NA	78.1	[53]
8	Zn(Ac) ₂ -Ti(OBu) ₄	2	3.0:1	220	6	NA	92.64	[66]
9	[HO ₃ S-(CH ₂) ₃ -NEt ₃]Cl-FeCl ₃	339 (wt%)	5.0:1	210	8	100	97.6	[51]
10	ChCl/Zn(Ac) ₂	5 (wt%)	5.0:1	180	1	100	84.7	[42]
11	Zn(Ac) ₂	1.2 (wt%)	2.0:1	190–200	5	100	93.1	[67]

a) NA=not available, 表示数据原文中未提及或缺失。

以磺酸功能化介孔材料、沸石分子筛为典型代表, 其表面分布着丰富的酸性活性位点(质子酸、路易斯酸等), 这些位点能够通过质子化作用激活PET分子中的酯键, 进而推动酯键的断裂与解聚反应顺利进行。

金属氧化物催化剂如ZnO、TiO₂、SnO₂, 其催化活性来源于金属阳离子的路易斯酸性与晶格氧之间的协同作用。具体而言, 金属阳离子可通过配位作用活化PET分子中的羰基, 而晶格氧则参与到质子转移过程中, 两者共同加速酯键的断裂以及醇解反应的开展。

负载型催化剂是通过将活性组分(如金属纳米颗粒、金属盐等)负载于载体(如ZnO、活性炭、分子筛)的表面或孔道内形成的。这种结构使得活性组分的分散度大幅提高, 利用率显著提升。同时, 载体所具备的高比表面积与多孔结构, 能够增强反应物(PET、醇类等)的传质效率, 为反应的高效进行提供有利条件。

与均相催化剂相比, 非均相催化剂在多个方面展现出明显的优势。首先, 非均相催化剂多为固态, 与液态的反应体系存在相态差异, 因此可以通过过滤、离心等简单的物理方法实现分离, 有效避免了均相催化剂与产物混溶而导致的复杂分离流程, 降低了产物纯化的成本。其次, 非均相催化剂具有更高的化学稳定性和热稳定性, 在PET解聚所需的高温条件下不易发生分解或失活, 能够多次重复使用; 而均相催化剂则容易因高温或反应环境的变化导致活性组分流失, 循

环使用性能较差。此外, 非均相催化剂还具有更强的工业适用性, 可直接整合到固定床等连续反应装置中, 适配规模化生产需求。同时, 它能够减少催化剂残留对产物造成的污染, 更符合绿色化工与可持续生产的发展理念。

徐占林等^[55]制备了负载型超强酸催化剂S₂O₈²⁻/ZnO, 并将其应用于催化废弃PET与2-EH的醇解反应, 以制备增塑剂DOTP。该催化剂表面的S₂O₈²⁻同时具备Brønsted酸和Lewis酸性质, 可提供酸位点。其中, Lewis酸位点能通过配位作用活化PET分子中的羰基, 增强羰基碳的亲电性; Brønsted酸位点则可辅助质子转移, 二者协同作用, 有效促进酯键断裂与酯交换反应的进行; 此外, ZnO的多孔结构及高比表面积, 进一步提高了反应物与活性位点的接触效率。在该体系的最佳反应条件下, 催化剂经400°C焙烧5 h制备, PET与2-EH的摩尔比为1:3.8, 催化剂与PET的质量比为1:8.4, 反应温度为210~220°C, 反应时间为3 h, DOTP收率可达91.6%且PET几乎实现完全解聚。值得注意的是, 该催化剂在无活化条件下重复使用7次后, 活性仍能保持在90%以上。

王月梅等^[56]用共沉淀法制备了负载型超强酸催化剂S₂O₈²⁻/ZnO-WO₃, 同样用于催化PET与2-EH的醇解反应以制备DOTP (表3)。其催化机制与徐占林团队的研究基本一致, 同时, WO₃的引入能够发挥协同作用, 进一步提高催化活性, 加速酯交换反应的进程。在

表3 不同负载型超强酸催化剂催化性能对比^{a)}

Table 3 Performance comparison of different supported superacid catalysts

Entry	Cat.	Reaction time (h)	yield (%)
1	S ₂ O ₈ ²⁻ /ZnO-WO ₃	4.0	96.5
2	S ₂ O ₈ ²⁻ /ZnO-Fe ₂ O ₃	10.0	76.4
3	S ₂ O ₈ ²⁻ /ZnO-TiO ₂	7.0	94.1
4	S ₂ O ₈ ²⁻ /ZnO-Al ₂ O ₃	7.5	95.4
5	S ₂ O ₈ ²⁻ /ZnO-CuO	10.5	88.2

a) 反应条件: 8.4 g PET, 1.0 g 催化剂, PET与2-EH摩尔比为1:4.

该体系的最佳条件下, 催化剂与PET的质量比为1:8.4, 反应温度为210~220℃, 反应时间为4 h, DOTP的产率可提升至96.5%.

俞晓玉等^[68]采用直接浸渍-煅烧法制备出S₂O₈²⁻/ZnO-SiO₂催化剂, 并将其应用于醇解法制备DOTP的过程中. 该催化体系的作用机制相似, ZnO与SiO₂通过协同作用提升催化效率. 在200~210℃的反应温度下, 仅需2 h就能使DOTP产率达到91.18%; 同时, 该催化剂稳定性良好, 重复使用5次后, 产率仍可保持在80%以上且活性下降主要归因于抽滤过程中的少量损耗. 这表明, 在PET化学回收制备高价值增塑剂领域, S₂O₈²⁻/ZnO类固体超强酸作为非均相催化剂具有良好的稳定性和工业化潜力.

王良等^[57]则通过共沉淀法制备了SnO₂-ZnO复合氧化物催化剂. 在该体系中, Zn²⁺可通过配位作用活化PET分子中的羰基(C=O), 增强羰基碳的亲电性. 而SnO₂所提供的酸性位点能辅助质子转移, 二者共同促进废聚酯的高效解聚及DOTP的制备. 在催化剂用量为PET质量的13.10%、PET与2-EH摩尔比为1:3.8、反应温度为210~220℃、反应时间为3 h的条件下, DOTP

收率可达95.40%. 经红外光谱和折光率测定证实, 产物纯度良好且无明显副产物生成. 与单一金属氧化物催化剂相比, SnO₂-ZnO复合体系凭借显著的协同作用, 大幅提高了催化活性.

在废PET化学升级回收制备DOTP的过程中, 非均相催化剂的优势十分突出(表4). 其固态特性不仅能实现与反应体系的高效分离, 简化产物纯化流程, 还能降低分离成本. 同时, 非均相催化剂通常具备更高的化学稳定性和热稳定性, 在高温醇解反应中不易失活. 不过, 该催化体系也面临着一些挑战. 一方面, 非均相催化剂与反应物的接触效率受传质限制影响较大, 需要通过载体改性或添加助溶剂来增强PET在反应体系中的分散性, 否则可能导致反应速率较慢或局部转化率不足. 另一方面, 部分非均相催化剂的制备工艺相对复杂, 活性组分的负载均匀性和稳定性仍有待进一步提升, 以避免因反应过程中活性组分流失而造成的催化效率下降. 因此, 如何在保持高催化活性的同时进一步降低催化剂制备成本, 成为非均相催化技术推向工业化应用需要突破的关键问题.

3.3 DOTP分离提纯

DOTP作为优良的环保增塑剂, 需符合严格的质量标准, 以确保其在PVC电缆料、医疗器械等领域的性能^[64](表5). 分离提纯工艺中通过分离未反应的2-EH、残留催化剂、副产物及色素等杂质, 可有效降低产品酸值、改善色泽、提高纯度, 使其达到工业应用要求^[69]. 若提纯不彻底, 残留物质会导致PVC制品老化, 而色素则会影响产品外观和耐候性.

PET醇解或酯交换反应中, 2-EH通常过量以促进反应正向进行, 回收提纯工艺可通过蒸馏等方式回收未反应的2-EH, 使其循环用于反应体系, 减少原料消

表4 非均相催化剂催化PET制DOTP性能对比

Table 4 Performance comparison of heterogeneous catalysts for PET conversion to DOTP

Entry	Cat.	Cat./PET (wt%)	2-EH:PET	Reaction temperature (°C)	Reaction time (h)	PET conversion (%)	DOTP yield (%)	Ref.
1	S ₂ O ₈ ²⁻ /ZnO	12	3.8:1	210~220	3	100	91.6	[55]
2	S ₂ O ₈ ²⁻ /ZnO-WO ₃	12	4.0:1	210~220	4	100	96.5	[56]
3	S ₂ O ₈ ²⁻ /ZnO-SiO ₂	8.6	4.0:1	210~220	2	NA ^{a)}	91.18	[68]
4	SnO ₂ -ZnO	13.1	3.8:1	210~220	3	NA	95.4	[57]

a) NA=not available, 表示数据原文中未提及或缺失.

耗. 同时, 从副产物中分离出的乙二醇可作为化工原料进一步利用(如制备防冻液), 实现“变废为宝”, 提升整体工艺的经济性.

由PET制备DOTP的回收传统提纯工艺的核心步骤包括脱醇、水洗、过滤、蒸馏等步骤(图5). PET制备DOTP时, 部分研究使用分水器, 在反应时使用带醇剂将反应产生的乙二醇去除^[54,56], 反应结束后使用蒸馏去除体系中的2-EH, 最终得到油状的DOTP液体^[68]. 为了得到纯度更高的DOTP, 需进行脱醇和中和水洗等工艺, 按脱醇和中和水洗工序的先后, 分为前脱醇工艺及后脱醇工艺. 在蒸馏去除体系中的2-EH后, 使用碳酸钠等溶液洗涤, 降低产品酸值至 0.1 mg g^{-1} 以下, 再中和水洗, 最终减压蒸馏, 收集 230°C 附近的馏分作为最终产物, 该方法可以节约中和水洗前的冷却能耗, 但易导致产品水解导致酸值升高, 因此使用碳酸钠等溶剂洗涤降低酸值^[70]. 而反应后得到粗酯, 降温后先中和水洗再脱醇, 可以降低水解, 保证产物质量, 但需要降温和二次升温增加能耗. 若产品色泽较深, 可加入0.5%~2%的活性炭, 吸附色素和有机杂质, 进行脱色处理^[55].

表 5 DOTP的质量标准(HG/T 2423—2018)

Table 5 Quality specifications for DOTP (HG/T 2423—2018)

项目	优等品	一等品
色度(铂-钴)	≤ 20	≤ 40
纯度(GC法, %)	≥ 99.5	≥ 99.0
酸值(mg/g)	≤ 0.02	≤ 0.03
闪点($^\circ\text{C}$)	≥ 210	≥ 210

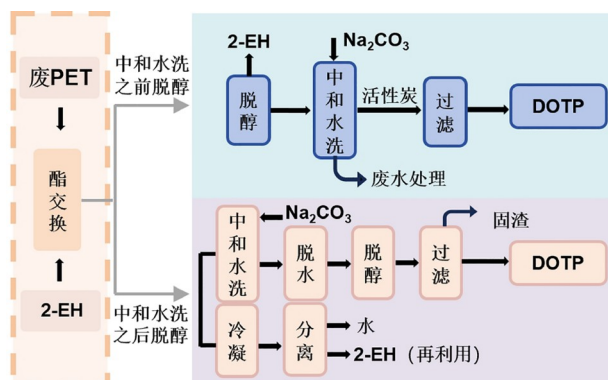


图 5 (网络版彩图) DOTP分离提纯工艺流程示意图

Figure 5 (Color online) Separation and purification process of DOTP.

传统的DOTP分离工艺需要多次蒸馏和升温降温过程, 该过程消耗大量能源, 尤其减压蒸馏需高真空设备, 运行成本高. 中和水洗产生高盐含量废水, 需额外处理以避免环境污染. 高温脱醇易导致DOTP部分水解, 使酸值升高, 中和不彻底会残留碱或盐, 影响后续加工产品的电绝缘性等性能. 对于DOTP的分离提纯工艺仍需进一步改进, 进一步降低能耗, 减小产物处理时废水产生.

4 总结与展望

在废PET化学升级回收制备DOTP增塑剂的研究领域, 当前已取得显著进展. 催化剂方面, 均相催化体系中, 钛酸四丁酯、双酸型离子液体、醋酸锌与氧化镁复合催化剂等展现出高效活性, 通过活化酯键、促进酯交换反应, 使PET转化率与DOTP收率均超90%. 非均相催化体系中, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO-WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ 复合氧化物等固体酸或金属氧化物催化剂, 凭借易分离、稳定性高的优势, 优化条件下收率达96.5%, 且部分可重复使用多次仍保持高活性. 工艺上, 离子液体协同催化等技术缩短了反应时间, 副产物乙二醇的回收利用也强化了资源循环.

然而, 现有研究仍存在明显不足. 均相催化剂虽活性高, 但与产物分离困难, 部分酸、碱性催化剂还存在设备腐蚀问题; 非均相催化剂受传质限制影响, 与反应物接触效率不足, 且部分催化剂制备工艺复杂、成本较高. 工艺层面, 传统分离提纯需多次蒸馏和升温降温, 能耗大, 减压蒸馏设备成本高, 水洗产生的高盐废水也需额外处理, 高温脱醇还可能导致DOTP水解使酸值升高.

此外, PET的分拣处理是基础环节, 目前混合塑料中PET与其他材质的高效分离仍存在挑战, 复杂杂质的存在会影响后续解聚效率与产物纯度, 需开发更精准的分拣技术. DOTP产物的分离纯化工艺有待优化, 现有方法能耗高、易产生污染, 需探索低能耗、少废水的新型纯化路径. 2-EH和乙二醇的分离效率直接影响原料循环利用, 当前工艺中两者的分离存在能耗高、纯度不足的问题, 需开发更高效的分离方法以提升资源利用率. 催化剂循环研究也需深化, 均相催化剂的回收与再生、非均相催化剂活性组分的稳定性及

重复使用过程中的性能衰减问题, 仍是提升工艺经济性与环保性的关键, 需通过载体改性、活性组分固载等方式增强催化剂的循环性能, 推动废PET制备DOTP技术向工业化、绿色化方向迈进。

参考文献

- Jaime-Azuara A, Lemming M, Wimmer R, Kohansal K, Hinge M, Helmer Pedersen T. *Chem Eng J*, 2024, 495: 153223
- Zhang H, Fang M, Niu S, Wang M, Gao M, Cai Q, Wang G, Chen W, Lu W. *Angew Chem*, 2025, 137: e202420839
- Cha Y, Park YJ, Kim DH. *RSC Adv*, 2021, 11: 16841–16848
- Zhang R, Zheng X, Yao X, Song K, Zhou Q, Shi C, Xu J, Li Y, Xin J, El Sayed IET, Lu X. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62: 11851–11861
- Kim DH, Han DO, In Shim K, Kim JK, Pelton JG, Ryu MH, Joo JC, Han JW, Kim HT, Kim KH. *ACS Catal*, 2021, 11: 3996–4008
- Schiferle EB, Ge W, Reinhard BM. *ACS Nano*, 2023, 17: 5773–5784
- Mendiburu-Valor E, Mondragon G, González N, Kortaberria G, Martin L, Eceiza A, Peña-Rodriguez C. *Resour Conserv Recycl*, 2022, 184: 106413
- Li H, Lei J, Zhu L, Yao Y, Li Y, Li T, Qiu C. *Green Energy Environ*, 2024, 9: 1650–1665
- Choi JS, Kim K, Park K, Park JW. *Chemosphere*, 2022, 299: 134317
- Wen R, Shen G, Yu Y, Zhu J, Xu S, Wei J, Huo Y. *Environ Sci Pollut Res*, 2024, 31: 33443–33453
- Diaz-Silvarrey LS, McMahon A, Phan AN. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2018, 134: 621–631
- Tang S, Li F, Liu J, Guo B, Tian Z, Lv J. *J Chem Technol Biotechnol*, 2022, 97: 1305–1314
- Chan K, Zinchenko A. *J Cleaner Prod*, 2023, 433: 139828
- Cornago S, Rovelli D, Brondi C, Crippa M, Morico B, Ballarino A, Dotelli G. *J Cleaner Prod*, 2021, 311: 127406
- Gu W, Ma T, Cui X, Gu X, Sun J, Xiong J, Wang R, Zhang S. *J Hazard Mater*, 2024, 480: 135848
- Cai S, Wang Y, Guo Z, Deng X, Liu D, Beiyuan J, Lv D, Peng J, Huang L, Cha R, Yuan W. *Chem Eng J*, 2024, 497: 154583
- Dai C, Liu Y, Wang Z, Yu G. *Catal Today*, 2024, 440: 114827
- Ghosh T, Avery G, Bhatt A, Uekert T, Walzberg J, Carpenter A. *J Cleaner Prod*, 2023, 383: 135208
- Meys R, Frick F, Westhues S, Sternberg A, Klankermayer J, Bardow A. *Resour Conserv Recycl*, 2020, 162: 105010
- Luo H, Tyrrell H, Bai J, Ibrahim Muazu R, Long X. *Green Chem*, 2024, 26: 11444–11467
- Zhang S, Zhao X, Liu X, Chen L, Bai L, Xu S, Wang YZ. *Prog Polym Sci*, 2025, 164: 101958
- Guo J, Ali S, Xu M. *Green Carbon*, 2023, 1: 150–153
- Yang R, Xu G, Tao W, Wang Q, Tang Y. *Green Carbon*, 2024, 2: 1–11
- Cao J, Liang H, Yang J, Zhu Z, Deng J, Li X, Elimelech M, Lu X. *Nat Commun*, 2024, 15: 6266
- Yang R, Xu G, Dong B, Guo X, Wang Q. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, 10: 9860–9871
- Yang T, Fan Q, He H, Gao C, Yang Z, Xu J. *Chem Eng J*, 2025, 514: 163038
- Hyup Kim E, Park I, Kim SH, Kim JF, Choi YH, Lee H. *Chem Eng J*, 2024, 499: 155865
- Javed S, Ropel D, Vogt D. *Green Chem*, 2023, 25: 1442–1452
- Luna E, Olazabal I, Roosen M, Müller A, Jehanno C, Ximenis M, de Meester S, Sardon H. *Chem Eng J*, 2024, 482: 148861
- Zhang Y, Gao J, Jiang C, Luo G, Fan J, Clark JH, Zhang S. *Green Chem*, 2024, 26: 6748–6759
- Pham DD, Cho J. *Green Chem*, 2021, 23: 511–525
- Lin MM, Tay Zheng J, Yu WY. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2024, 158: 105069
- Chirica IM, Mirea AG, Șuteu T, Kuncser A, Neațu Ș, Florea M, Barsoum MW, Neațu F. *ACS Sustain Chem Eng*, 2024, 12: 9766–9776
- El Darai T, Ter-Halle A, Blanzat M, Despras G, Sartor V, Bordeau G, Lattes A, Franceschi S, Cassel S, Chouini-Lalanne N, Perez E, Déjugnat C, Garrigues JC. *Green Chem*, 2024, 26: 6857–6885
- Gao P, Qiao WH, Hu ZY, Yang BC, Cao CY, Fu Y, Xia Y, Wang CX, Cao GP, Lv H. *Polym Degrad Stab*, 2024, 219: 110590
- Zheng Q, Suga Y, Su Y, Yamaguchi H, Watanabe M. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202410888
- Nakanishi M, Chan K, Zinchenko A. *Chem Eng J*, 2025, 511: 161839
- Lyu J, Lee S, Jung H, Park YI, Ahn J, Jin YJ, Jeong JE, Kim JC. *Chem Eng J*, 2024, 501: 157535

- 39 Wang CY, Chu HY, Wang CC. *Coord Chem Rev*, 2024, 518: 216106
- 40 Fang T, Jiang W, Zheng T, Yao X, Zhu W. *Adv Mater*, 2024, 36: 2403728
- 41 Kathula N, Lokesh M, Mannan MA, Munagala CK, Kumari A, Aniya V. *Sustain Chem Pharmacy*, 2025, 45: 102000
- 42 Zhou L, Lu X, Ju Z, Liu B, Yao H, Xu J, Zhou Q, Hu Y, Zhang S. *Green Chem*, 2019, 21: 897–906
- 43 Rincon PM, Renner M, Borchardt L, Biessey P. *Chem Eng J*, 2025, 509: 161411
- 44 Liu Q, Li R, Fang T. *Chem Eng J*, 2015, 270: 535–541
- 45 Li Y, Qiao L, Tang Y, Jia Z, Guan X, Wang Z, Xu S, Yang W, Ma Y, Qiao Y, Liu B, Gao L, Lin Y. *Chem Eng J*, 2024, 493: 152363
- 46 Satavalekar SD, Savvashe PB, Mhaske ST. *RSC Adv*, 2016, 6: 115101–115112
- 47 Gutiérrez MC, De Paoli MA, Felisberti MI. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 2012, 43: 1338–1346
- 48 Liu S. *Chem Eng Equip*, 2010, 39: 33–35, 26 (in Chinese) [刘尚文. 化学工程与装备, 2010, 39: 33–35, 26]
- 49 Zhang X. *Chem Eng*, 2012, 26: 67–69 (in Chinese) [张晓滨. 化学工程师, 2012, 26: 67–69]
- 50 Rubio Arias JJ, Thielemans W. *Green Chem*, 2021, 23: 9945–9956
- 51 Liu S, Zhou L, Li L, Yu S, Liu F, Xie C, Song Z. *J Polym Res*, 2013, 20: 310
- 52 Li L, Guan R, Zhang Y. *Shandong Chem Ind*, 2019, 48: 62–63, 66 (in Chinese) [李蕾, 关瑞彪, 张玉文. 山东化工, 2019, 48: 62–63, 66]
- 53 Shi X, Jiang P, Lu Y, Hu J, Wang H. *Chem Ind Eng Prog*, 2008, 27: 143–146 (in Chinese) [石晓永, 蒋平平, 卢云, 胡俊, 王恒秀. 化工进展, 2008, 27: 143–146]
- 54 Xi G, Zhao J, Sun C. *Res Environ Sci*, 2006, 19: 49–52 (in Chinese) [席国喜, 赵静, 孙晨. 环境科学研究, 2006, 19: 49–52]
- 55 Xu Z, Jia S, Wang L, Wang Y, Niu Y, Pang F. *Spec Petrochem*, 2007, 24: 9–12 (in Chinese) [徐占林, 贾树勇, 王良, 王月梅, 牛玉, 旁芳. 精细石油化工, 2007, 24: 9–12]
- 56 Wang Y, Li Q, Xu Z, Niu C. *Appl Chem Ind*, 2006, 35: 577–579 (in Chinese) [王月梅, 李青仁, 徐占林, 牛春艳. 应用化工, 2006, 35: 577–579]
- 57 Wang L, Tao H. *J Jilin Norm Univ Nat Sci Ed*, 2006, 27: 71–72 (in Chinese) [王良, 陶红侠. 吉林师范大学学报(自然科学版), 2006, 27: 71–72]
- 58 Jiang P, Wang W. *Shaanxi Chem Ind*, 1994, 23: 30–32 (in Chinese) [蒋平平, 王文堂. 陕西化工, 1994, 23: 30–32]
- 59 Shen X. *J Fushun Pet Ins*, 1998, 18: 13–15 (in Chinese) [沈晓洁. 抚顺石油学院学报, 1998, 18: 13–15]
- 60 Zhuang G. *Mod Chem Ind*, 1997, 17: 28–29 (in Chinese) [庄国雄. 现代化工, 1997, 17: 28–29]
- 61 Cehn X, Ou L, Wang Y. *J Foshan Univ*, 1995, 13: 29–35 (in Chinese) [陈孝福, 欧亮雄, 王羽萌. 佛山大学学报, 1995, 13: 29–35]
- 62 Guo B, Kong X, Li T. *Chem Eng*, 1994, 7: 41–42 (in Chinese) [郭炳仁, 孔祥莲, 李太平. 化学工程师, 1994, 7: 41–42]
- 63 Sao Y. *Chem World*, 1996, 37: 329–332 (in Chinese) [邵亚军. 化学世界, 1996, 37: 329–332]
- 64 Ren D. *Spec Petrochem*, 1999, 16: 1–4 (in Chinese) [任东方. 精细石油化工, 1999, 16: 1–4]
- 65 Sen L. *J Shenyang Inst Chem Technol*, 2001, 15: 96–99 (in Chinese) [申立新. 沈阳化工学院学报, 2001, 15: 96–99]
- 66 Shen G, Yu Q, Pan N, Zhang Z. *Spec Petrochem*, 1993, 10: 10–13 (in Chinese) [沈国良, 虞琦, 潘乃俊, 张志新. 精细石油化工, 1993, 10: 10–13]
- 67 Liu F, Chen J, Li Z, Ni P, Ji Y, Meng Q. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2013, 99: 16–22
- 68 Chu X. *J Jining Norm Univ*, 2021, 43: 71–76 (in Chinese) [俞晓玉. 集宁师范学院学报, 2021, 43: 71–76]
- 69 Xiong Y, Liu X, Ren D, Xiao Y. *Polyester Ind*, 1997, 10: 20–26 (in Chinese) [熊远凡, 刘欣, 任东方, 肖勇. 聚酯工业, 1997, 10: 20–26]
- 70 Wang K, Wang J. *Shandong Chem Ind*, 2013, 42: 143–144, 158 (in Chinese) [王恺, 王建军. 山东化工, 2013, 42: 143–144, 158]

Advances in synthesizing DOTP plasticizer via chemical upcycling of waste PET

Qingyou Ma^{1,4}, Guangqian Zhu^{3,4}, Feng Shao^{1*}, Jianing Che^{1*}, Tao Song^{2*}, Guangqiang Xu^{3,4}, Liang Wang^{3,4}, Hongbin Hou², Qinggang Wang^{2,3,4*}

¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, MOE, China, Qingdao 266100, China

² Qingdao New Energy Shandong Laboratory, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China

³ Shandong Energy Institute, Qingdao 266101, China

⁴ Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China

*Corresponding authors (email: feng.shao@ouc.edu.cn; chejianing@ouc.edu.cn; songtao@qibebt.ac.cn; wangqg@qibebt.ac.cn)

Abstract: The environmental persistence of waste polyethylene terephthalate (PET) and limitations of conventional recycling necessitate advanced solutions. As sustainable alternatives to phthalate plasticizers, diisooctyl terephthalate (DOTP) faces growing demand yet relies on unsustainable synthesis. This critical review examines catalytic PET depolymerization routes to DOTP, analyzing homogeneous/heterogeneous systems, reaction pathways, and separation technologies. Current challenges and future research directions are evaluated to advance circular economy approaches for transforming waste PET into value-added plasticizers.

Keywords: PET, DOTP, chemical upcycling, thermal catalysis, catalyst

doi: [10.1360/SSC-2025-0211](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0211)