

废旧聚苯乙烯塑料的氧化降解研究

牛俊峰,李 惠,杨志祥,黄 俊,黄 娟
(浙江科技学院 生物与化学工程学院,杭州 310023)

摘 要:研究了废旧聚苯乙烯(PS)塑料高温液相催化氧化降解工艺条件,以乙酸为溶剂,四水乙酸钴、四水乙酸锰为主催化剂,溴化物为助催化剂,在一定的温度和压力下,用空气将聚苯乙烯塑料氧化为苯甲酸(BA),用气质联用法(GC-MC)检测了聚苯乙烯塑氧化降解后的产物成分,尾气中 CO 和 CO₂ 浓度用红外在线分析仪检测,研究了反应温度和混合溶剂比对降解产物比例的影响。结果发现:在最优化条件下,聚苯乙烯能够大量转化为苯甲酸,最高的 BA 收率已达到 78 %。

关键词:氧化;降解;液相;废旧聚苯乙烯塑料

中图分类号:TQ325 2;X783 2 文献标识码:A 文章编号:1671-8798(2008)01-0031-04

Research on oxidative degradation of the waste polystyrene plastics

NIU Jun-feng, LI Hui, YANG Zhi-xiang, HUANG Jun, HUANG Juan
(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: The oxidation of waste PS is researched via high temperature liquid-phase process . In the presence of acetic acid used as solvent, acetate cobalt and acetate manganese as main catalyst and bromine hydride as co-catalyst, benzoic acid is obtained by air oxidation of PS at stated reaction temperature and pressure in this process, the product of oxidative degradation was detected by GC-MS, CO and CO₂ in the exhaust gas concentration using on-line analyzer infrared detection, research on the reaction temperature and mixed solvent ratio for the impact of degradation products were found: in the most optimum conditions, polystyrene (PS) can translate into a large number of benzoic acid, the highest yield of BA has reached the percent of 78 .

Key words: oxidative; degradation; liquid-phase; waste polystyrene plastics

聚苯乙烯(PS)等聚合物材料具有质轻、强度高、耐腐蚀、易加工等优良性能,可替代金属、木材、纸张、玻璃等材料广泛应用于各类产品的制造和包装领域。但聚合物材料易老化,同时一次性聚合物

日常用品的大量使用,使得许多聚合物材料制品尚未老化便被丢弃成为固体垃圾。据统计,废弃聚合物量约占聚合物材料产量的 70 %,占城市垃圾的 10 %^[1-2]。而目前全世界每年废弃聚合物回收量仅

收稿日期:2007-11-19
基金项目:浙江省科技计划资助项目(2006C31037)
作者简介:牛俊峰(1971—),男,浙江杭州人,副教授,博士,主要从事氧化技术和光电功能高分子材料研究。

占消耗量的 2 % ~ 3 %。由于大多数废弃聚合物具有高度的化学惰性,且不易被微生物分解,从而形成对生态环境构成严重威胁的“白色污染”^[1-3]。迄今为止,处理废弃聚合物的方法已有很多,主要有填埋法、焚烧法、循环再生法和回收利用等方法^[2-3]。各种方法的优点和缺点都非常明显:填埋法虽简单但需占用土地,焚烧法虽彻底却污染大气,目前采用的循环再生法和回收利用法因涉及处理成本的经济性问题而影响其推广应用。

废旧聚苯乙烯塑料的降解利用研究开展较早,已有许多相关专利问世,研究工作主要集中在多相催化降解^[4-9]和热裂解降解^[10-12]等方面,聚苯乙烯的分子筛催化热裂解制油技术也已取得长足的进步。但热降解和多相催化热裂解反应工艺还存在许多问题有待解决,如高能耗、传热、积碳、催化剂再生和回收,以及燃煤产生的粉尘、废气、废渣及工艺废水造成二次污染等问题^[13]。因此,如何开发一种经济而清洁的聚合物降解新工艺则是目前需要解决的问题。

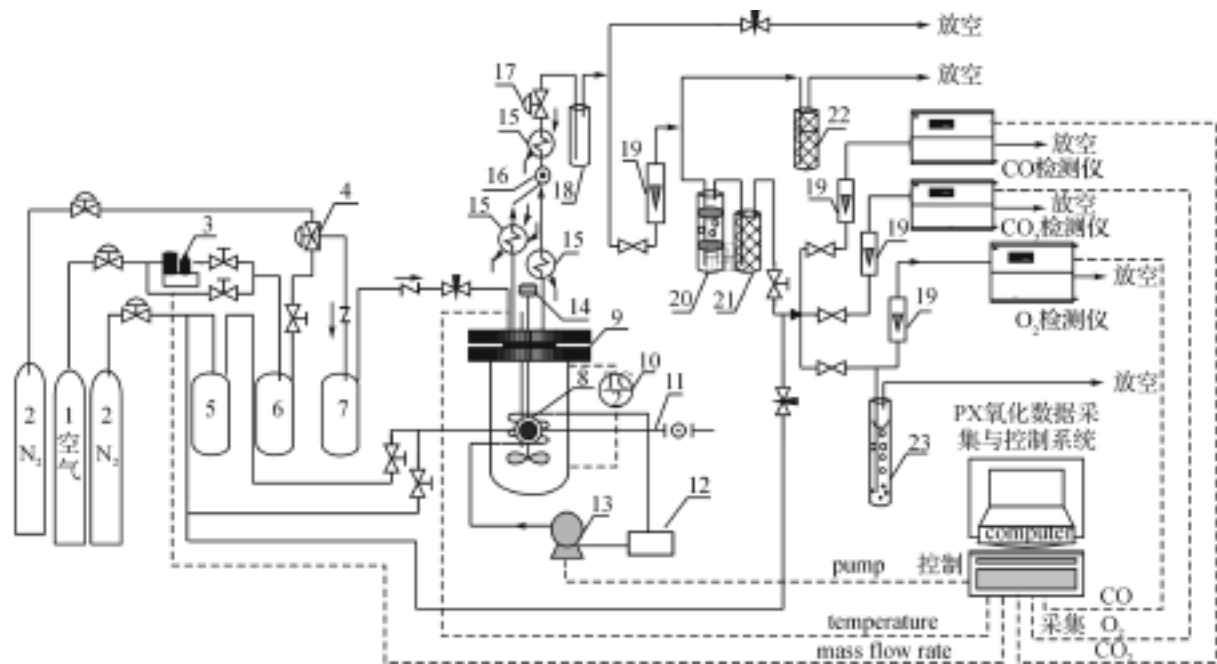
本研究采用的液相催化氧化降解废旧聚合物是一种全新的方法。将废旧聚合物氧化降解为低分子量的有机化合物。液相催化氧化技术污染少、条件温和、成本低、产能大,生成的产物如有机酸、醛、酮、醇和酚等又是重要的化工原料,这种方法在经济上和环保方面应当比现有的裂解降解方法更具有竞争性。

1 实验部分

PS 的氧化降解在图 1 所示的气液反应装置中进行。实验采用分批式操作,每次装入一定量的聚苯乙烯(PS)、催化剂和特定的溶剂,保持液固相体积为 300 mL 左右。先通入氮气,加压搅拌升温至预定温度和压力并保持稳定 20 min,将氮气切换为空气开始进行氧化反应,空气流量恒定为 8 L/min,反应过程中每隔 20 ~ 60 min 取一次反应液相样品,用于氧化产品组分分析。反应尾气经过冷凝、减压和干燥处理后进入 O₂、CO₂ 和 CO 气体分析仪。压缩空气和氮气由高压钢瓶提供;溶剂采用冰乙酸和苯复合体系,催化剂为四水乙酸钴、四水乙酸锰和溴化氢(质量分数为 47 % 的水溶液),均采用分析纯试剂;所采用的反应原料均为废旧回收聚苯乙烯或发泡聚苯乙烯包装材料。

用气质联用法(GC-MC)检测 PS 氧化降解后的产物成分,仪器型号为 HP6890 - MS5973。

反应液样品中的溶剂浓度与降解小分子产物浓度用毛细管气相色谱法测定,仪器为配有 FID 检测器的岛津 GC - 9A 气相色谱仪,用 MR - 95 色谱数据工作站进行数据记录与处理;色谱柱,固定相 EC - 5,膜厚 1.0 μm,30 m × 0.32 mm;采用程序升温法,160 保持 2 min,30 / min 升温至 280 ,保持 5 min。



1 - 空气钢瓶;2 - 氮气钢瓶;3 - 质量流量计;4 - 切换阀;5 - 二甲基亚砷储罐;6 - 空气缓冲罐;7 - HAC 储罐;8 - 取样拉杆;9 - 反应釜;10 - 取样管;11 - 加热套显示/控制回路;12 - 冷却油储罐;13 - 蠕动;14 - 搅拌电机转速显示/控制回路;15 - 夹套式冷凝器;16 - 窥视孔;17 - 背压阀;18 - 气液分离器;19 - 洗气瓶;20 - 脱水棉;21 - 转子流量计;22 - 出口阻力瓶;23 - 水稳压器

图 1 PS 氧化反应动力学实验装置流程图

Fig. 1 PS oxidation reaction kinetics experimental device flowchart

2 结果与讨论

将反应温度 160 、反应时间为 71 min 条件下

的液相样品滤去不溶固体后用 GC-MC 分析,所检得的主要小分子产物结构如图 2 所示,降解主要产物为 BA,其次是二苯基乙二酮,以及少量苯酚。

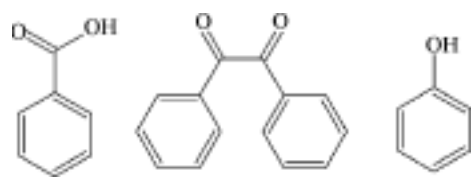


图 2 GC-MS 法测得的 PS 氧化降解主要产物
($T=160$, $t=71$ min)

Fig 2 Degradation products of PS from GC - MS detection
($T=160$, $t=71$ min)

图 3 给出了典型液相样品的气相色谱图。由色谱峰面积数据和校正因子可得各降解产物组分同溶剂乙酸的质量分数。

尾气中 CO 和 CO₂ 浓度用红外在线分析仪检测,均采用南京分析仪器厂生产的 HW500G 红外线 CO 和 CO₂ 气体分析仪。可根据浓度数据、反应时间和尾气流量计算得降解过程 CO 和 CO₂ 的总生成量。

每次实验保持相同的催化剂条件,所添加的四水乙酸钴、四水乙酸锰和溴化氢(质量分数 47 % 的水溶液)的质量分别为 0.76 g、0.76 g 和 2.23 g ($[Co]=600\times10^{-6}$, $Co\ Mn\ Br=1\ 1\ 1$)。每次实验添加的废旧聚苯乙烯质量和溶剂总质量保持

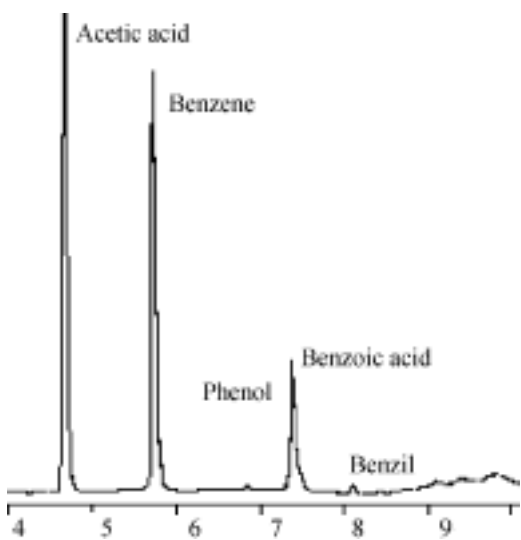


图 3 典型样品的气相色谱图

Fig 3 Gas chromatogram of the representative sample
相同(溶剂总质量为 300 g, PS 加料质量为 10.4 g)。在温度为 190、压力为 2.0 MPa 的条件下,实验考察苯与乙酸质量比分别为 0、0.11 和 0.5 三种溶剂条件下的 PS 液相催化氧化降解过程。另外,还在苯与乙酸质量比为 0.11 的溶剂条件下,在较低的 160 反应温度下考察了该过程。表 1 为不同反应条件下液相各种小分子组分的生成质量和 CO_x 生成量数据。

表 1 不同溶剂和温度条件下各降解产物生成量随反应时间变化的数据

Table 1 Change of PS degradation products with reaction time at solvent gradient

Degradation conditions	Time / min	Benzoic acid / g	Benzil / g	Phenol / (10 ⁻³ g)	nCO _x / mmol	BA yield / %	Benzil / BA / (mol · mol ⁻¹)	CO _x / BA / (mol · mol ⁻¹)
$T=190$ $R=0$	30.3	0.62	0.004	0	5.9	5.1	0.011 1	1.161
	61.1	2.21	0.045	0	21.5	18.1	0.035 0	1.187
	91.7	3.29	0.076	0	31.4	27.0	0.039 8	1.164
	122.0	3.95	0.078	0	37.2	32.4	0.034 0	1.149
	183.3	5.12	0.091	0	47.7	42.0	0.057 5	1.137
$T=190$ $R=0.11$	21.2	3.46	0.012	0	30.2	28.4	0.006 0	1.065
	52.0	5.93	0.051	0	52.6	48.6	0.014 8	1.082
	82.7	7.39	0.085	0	64.7	60.6	0.019 8	1.068
	113.0	8.21	0.105	0	72.1	67.3	0.022 0	1.071
	153.5	8.55	0.109	0	74.8	70.1	0.021 9	1.067
$T=190$ $R=0.50$	20.4	2.73	0	0	25.1	22.4	0.000 0	1.122
	40.9	5.32	0.046	0	49.7	43.6	0.014 9	1.140
	62.0	7.56	0.068	0	70.3	62.0	0.015 5	1.135
	93.0	9.28	0.104	0	85.9	76.1	0.019 3	1.129
	133.6	9.60	0.102	0	88.2	78.7	0.018 3	1.121
$T=160$ $R=0.11$	30.3	1.79	0.003	0	15.60	14.7	0.002 9	1.063
	71.0	2.50	0.007	< 1	21.50	20.5	0.004 8	1.049
	111.0	2.91	0.011	1	24.50	23.9	0.006 5	1.027
	151.6	3.05	0.015	2	25.60	25.0	0.008 5	1.024
	212.5	3.15	0.014	2	26.34	25.8	0.007 7	1.020

注: 1)CO_x 生成量是指 CO 和 CO₂ 的生成量之和;2)BA 收率 (%)是指按苯环计算的 PS 转化为苯甲酸的收率; R 为溶剂中苯质量与乙酸质量的比值。

从表 1 结果看,在典型的液相催化氧化条件下,反应温度、混合溶剂中乙酸和苯的比例对降解产物比例有很大影响,在最优化条件下,PS 能够大量转化为 BA,最高 BA 收率达到 78%。

3 结 语

以四水乙酸钴、四水乙酸锰和溴化氢为催化剂,采用冰乙酸和苯复合溶剂体系,对废旧聚苯乙烯进行液相催化氧化降解研究,发现反应工艺条件对产品收率有很大影响。通过条件优化,聚苯乙烯能够大量转化为苯甲酸,最高 BA 收率达到 78%,说明采用此工艺进行聚合物降解的技术路线是可行的,具有重要的工业应用价值。

参考文献:

- [1] 马占峰,金宝全.中国废弃塑料再生利用的发展前景及展望[J].再生资源研究,2002(2):16-19.
- [2] SCHNABEL W. POLYMER D: Principles and Practical Applications [M]. New York: Macmillan Publishing Co. Inc, 1981.
- [3] 李品高,王飞镒,崔英德,等.我国完全生物降解塑料的研究现状及前景[J].材料导报,2006,20(3):65-67.
- [4] 廖传华,朱跃钊,柴本银,等.超临界流体技术在塑料降解中的应用[J].中国塑料,2006,20(7):86-90.
- [5] UIRICH H. Introduction to Industrial Polymers [M]. New York: Hanser Publishers: 1993.
- [6] FUKUDA T, SAITO K, SUZUKI S, et al. Processing for producing hydrocarbon oils from plastic waste: USA, 4851601 [P]. 1989.
- [7] WU M. Conversion of plastics: USA, 5079385 [P]. 1992.
- [8] 杨先春.用于废旧聚烯烃塑料降解的催化剂:中国,1097431A [P]. 1995.
- [9] 杨先春.用废聚苯乙烯塑料催化降解为苯乙烯:中国,1106371A [P]. 1995.
- [10] FARAVELLI T, PINCIROLI M, PISANO F. Thermal Degradation of Polystyrene [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 60 (1): 103-121.
- [11] 杨震,江勇,王世民.废旧聚苯乙烯塑料热降解回收苯乙烯单体的研究[J].环境科学,1997,18(2):43-45.
- [12] 毕继诚,赵玉龙,苏晓丽.一种聚乙烯废塑料降解制油的方法:中国,1410512A [P]. 2003.
- [13] 陈克宇,汪贺娟,陶巍.在超临界水中聚苯乙烯泡沫的降解[J].环境科学与技术,1998,21(3):19-21.