

液相氧化降解聚乙烯和聚丙烯的研究

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

摘 要:研究了废旧聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)塑料高温液相催化氧化降解的工艺条件。以醋酸为溶剂,醋酸钴、醋酸锰为主催化剂,溴化物为助催化剂,在一定温度和压力下用空气氧化聚乙烯和聚丙烯,用气质联用法(GC-MS)检测了聚乙烯和聚丙烯氧化降解后的产物成分,尾气中 CO 和 CO₂ 浓度则采用红外在线分析仪检测。结果表明,在降解 PE、PP 过程中,MC 催化体系表现出较高的催化活性,PE 和 PP 降解主要产物为草酸和醋酸。
关键词:氧化;降解;液相;聚乙烯;聚丙烯
中图分类号:TQ325 .1;X783 .2 文献标识码:A 文章编号:1671-8798(2008)02-0110-04

Research on liquid oxidative degradation of polyethylene and polypropylene

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

Abstract: The oxidation of waste PE and PP were researched via a high temperature liquid-phase process .By using acetic acid as solvent, acetate cobalt and acetate manganese as main catalyst and bromine hydride as co-catalyst, acetate acid and adipic acid were obtained by air oxidation of PE and PP at stated reaction temperature and pressure, the products of oxidative degradation was detected by GC-MS, co and co₂ in the exhaust gas concentration using on-line analyzer infrared detection . The results show that MC catalyst system demonstrated high catalytic activity in the degradation process of PE and PP; the major degradation products of PE and PP are oxalic acid and acetic acid, respectively .
Key words: oxidative; degradation; liquid-phase; polyethylene; polypropylene

聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)塑料因其稳定性和经济性好,被广泛应用到国民经济和社会生活的各个方面。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,从而对生态环境构成严重

威胁的“白色污染”^[1-3]。据估计,全球塑料废物正以每年 4 000 万 t 的速度在环境中积累,中国估计为 200 万 t。迄今为止,处理废弃聚合物的方法已有很多,主要有生物降解法、光/生物降解法、氧化/生物

收稿日期:2008-04-17
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,主要从事光电功能高分子材料研究。

降解法、填埋法、焚烧法、循环再生法、超临界水降解和回收利用等方法^[2-8]。各种方法的优点和缺点都非常明显:生物降解法效率低,塑料在土壤中完全被微生物同化降解成 CO₂ 和 H₂O,实现无机矿化需要 200~400 年时间,从而造成在环境中的积累;填埋法虽然简单但需占用土地;焚烧法虽然彻底却污染大气,会产生大量有毒气体,包括:CO, HCl, NO_x, SO_x 和二噁英等;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 PE 和 PP 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超临界水降解、过氧化物化学降解、多相催化降解^[9-12] 和热裂解降解^[13-15] 等方面,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^[16]。因此如何开发一种经济而清洁的聚合物降解新工艺仍然是目前需要致力于解决的问题。

本文以 MC 催化体系和空气为氧化剂对 PE 和 PP 进行降解,PE 和 PP 降解主要产物为醋酸,同时 PE 降解还产生部分草酸。由于醋酸溶剂对于 PE 和 PP 聚合物有较好的溶解性能,其降解速率较聚苯乙烯(PS)要快得多。

1 实验部分

PE 和 PP 的氧化降解在图 1 所示的气液反应装置中进行^[17]。

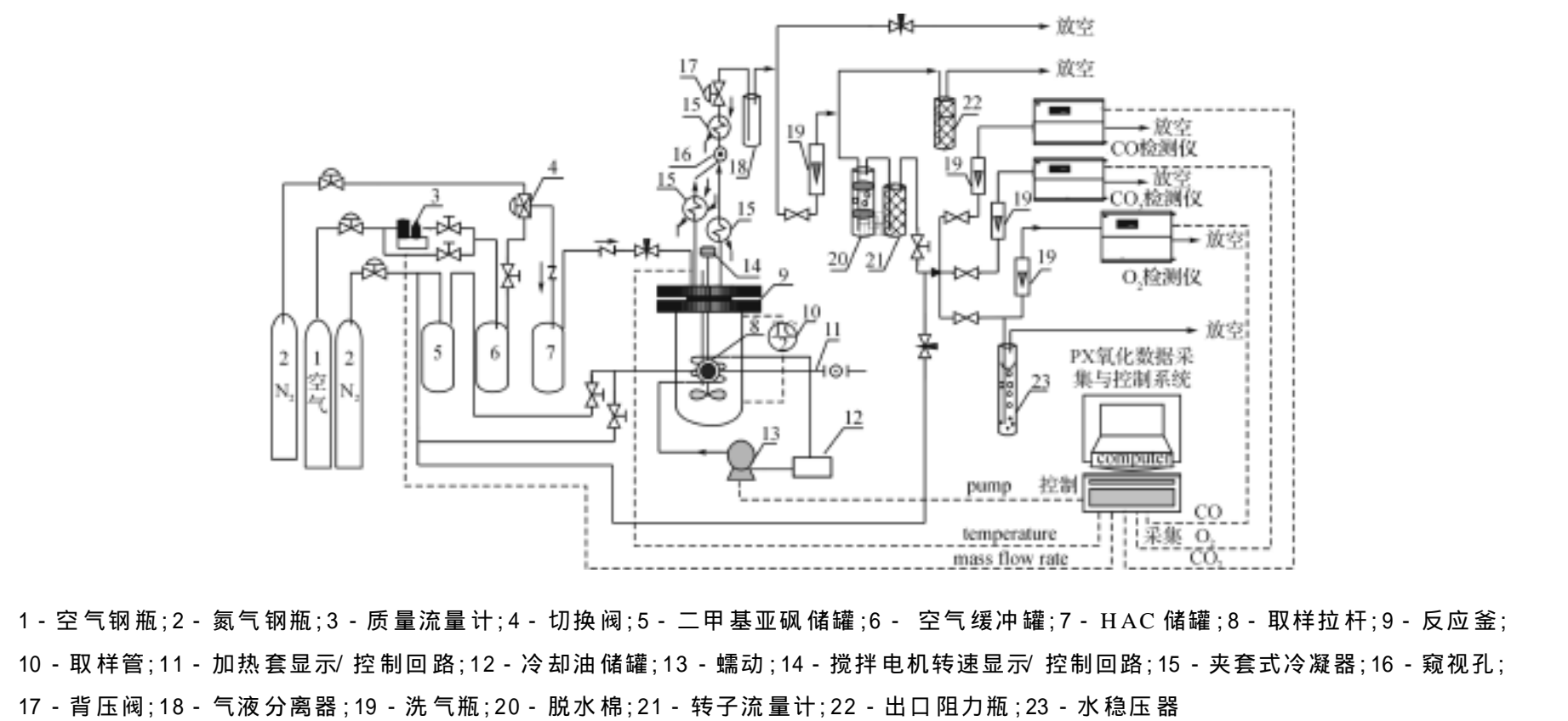


图 1 PE/PP 氧化反应动力学实验装置流程图

Fig.1 PE/PP oxidation reaction kinetics experimental device flowchart

实验采用分批式操作,每次装入一定量的 PE 或 PP、催化剂和醋酸,保持液固相体积为 300 mL 左右。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 ($[Co] = 600 \times 10^{-6}$, $Co \quad Mn \quad Br = 1 \quad 1 \quad 1$)。每次实验添加的聚合物质量均为 10 g,溶剂总质量为 300 g。

2 结果与讨论

160 下 PE 和 PP 液相催化氧化降解过程的耗氧速率和 CO_x 生成速率曲线见图 2 和图 3。

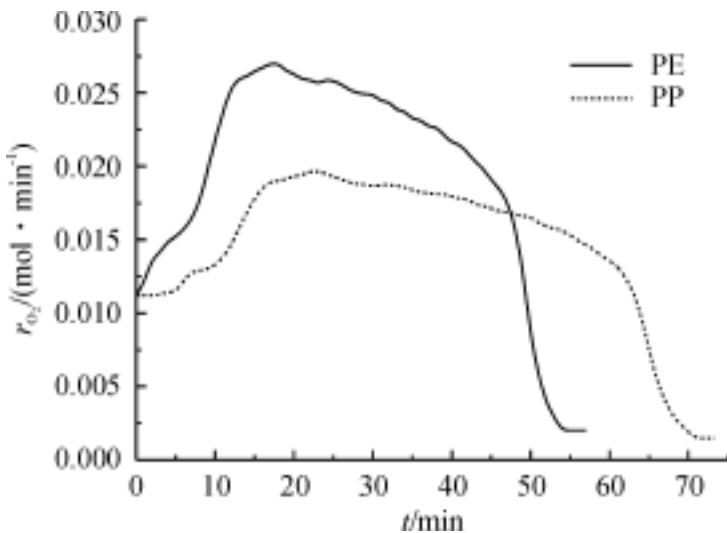


图 2 PE 和 PP 氧化降解过程的耗氧速率曲线

Fig 2 O₂ consumption rates in PE and PP oxidation degradation

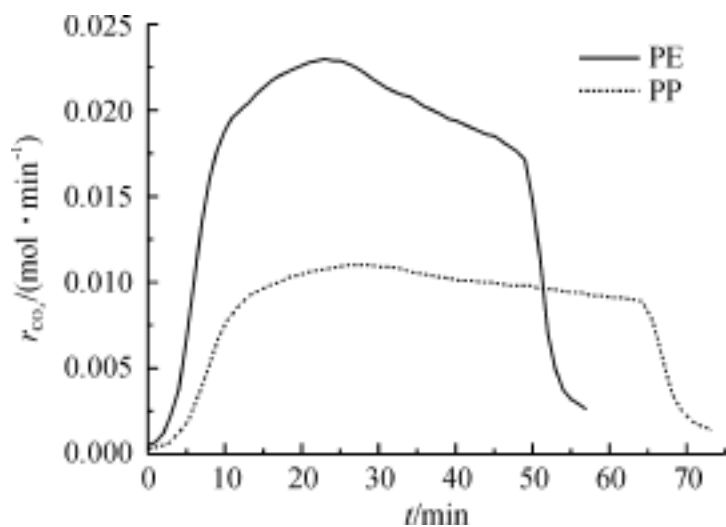


图 3 PE 和 PP 氧化降解过程的 CO_x 生成速率曲线

Fig. 3 CO_x generation rates in PE and PP oxidation degradation

由图 2 和 3 可知,在 PE 和 PP 的氧化降解过程中,有大量的 CO_x 生成。对 r_{O_2} 和 r_{CO_x} 积分可得 PE 和 PP 降解过程中的耗氧量 n_{O_2} 和 CO_x 的生成量 n_{CO_x} ,列于表 1。

醋酸溶剂体系中的 PE 和 PP 的降解速率比 PS 要快得多,这是因为醋酸溶剂能较好地溶解 PE 和 PP 聚合物,而醋酸溶剂体系中 PS 的溶解性能较差。

PEP 和 PP 降解反应结束后,降解液为澄清液体,无任何固体残余物,对降解后的反应液进行 GC-MS 和 HPLC-UV 分析检测。在 PE 降解反应液中,除溶剂醋酸外还有一定量的甲酸和草酸 (COOH)₂ 存在。按 10 g PE 计算(0.714 mol 碳原子),其收率分别为 1.87 % 和 2.96 %;而在 PP 降解反应液中,除醋酸外未检出其他小分子产物,因此可

以认为 PP 降解的主要产物为醋酸。

表 1 PE 和 PP 的降解实验指标

Table 1 Experiment data of PE and PP oxidation degradation

聚合物	n_{O_2} / mol	n_{CO_x} / mol	CO _x / %	小分子有机酸产物的收率 / %
PE	1.092	0.948	133	HCOOH: 1.87; (COOH) ₂ : 2.96
PP	1.075	0.605	85	CH ₃ COOH: ~15

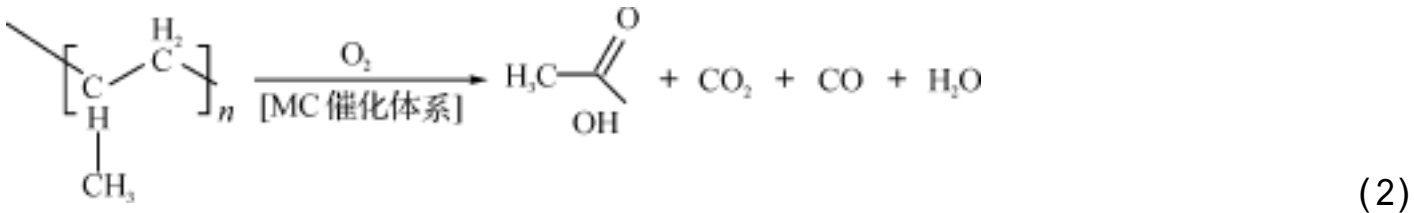
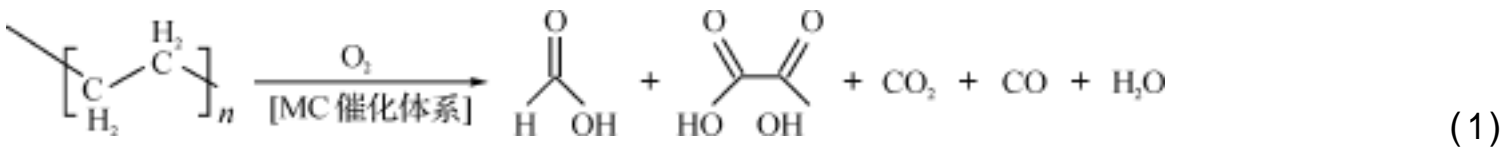
注: 1) CO_x 生成量是指 CO 和 CO₂ 的生成量之和;

2) CO_x 收率(%)是指 PE 或 PP 所含的碳原子转化为 CO 和 CO₂ 的收率;

3) CH₃COOH 为不考虑醋酸溶剂燃烧的 PP 降解生成醋酸质量的收率。

表 1 中的实验数据表明,PE 和 PP 的氧化降解过程均有大量的 CO_x 生成,且 PE 降解的 CO_x 收率居然高达 133 % (以降解 PE 的碳原子物质的量计)。这说明 PE 降解过程中还伴有大量的醋酸溶剂的氧化副反应。由表 1 还可知,PE 和 PP 降解所得的小分子有机酸产物的收率较低,这主要是由 MC 催化体系的特点和降解产物的稳定性所决定的。MC 催化体系活性高,且 PE 和 PP 降解所得的小分子有机酸产物不够稳定,易于进一步深度氧化为 CO_x 和水。在 MC 体系中,苯甲酸比醋酸、醋酸比甲酸和草酸的稳定性要高,故降解的小分子有机酸收率 PS 比 PP 高,PP 比 PE 高。

综合上述实验结果,PE 和 PP 催化氧化降解过程的集总反应式可写成式(1)和式(2)。



针对 PE 和 PP 氧化降解过程,通过降低温度、降低催化剂钴锰比、提高溶剂体系的水浓度等改进措施,均有望提高 PP 和 PE 氧化降解过程的小分子有机酸收率。此类工作还有待深入研究。

3 结 语

本文提出了采用 MC 催化剂来进行液相氧化降解废弃 PEP 和 PP 生产小分子羧酸的新思路,研

究了 PE 和 PP 液相催化氧化的降解过程。结果表明,在降解线形聚合物 PE 和 PP 的过程中,MC 催化体系表现出了较高的催化活性,说明采用液相催化氧化方法来降解废弃聚合物是可行的。聚合物 PE 和 PP 降解的主要产物为草酸和醋酸,由于小分子的不稳定性,因此收率较低。醋酸溶剂对于 PE 和 PP 聚合物有较好的溶解性能,其降解速率较 PS 要快得多。

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 Degradation: 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] 杨军,宋怡玲,秦小燕.聚乙烯塑料的生物降解研究[J].环境科学,2007,28(5):1165-1168.
- [5] 刘捷频,杨晓明,曹华.PE膜氧化生物降解研究进展[J].上海塑料 2007(2):9-12.
- [6] 赵思珍,葛红光,陈开勋,等.超临界水降解聚丙烯及产物表征[J].西北大学学报:自然科学版,2006,36(3):413-416.
- [7] 淡小翀,杨爱华,樊庆春,等.固相法化学降解等规聚丙烯[J].合成树脂及塑料,2005,22(6):17-20.
- [8] 王军,沈美庆,宫艳玲,等.聚丙烯在超临界水中的降解反应初探[J].高分子材料科学与工程,2004,20(2):65-68.
- [9] 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.
- [10] ULRICH H. Introduction to Industrial Polymers [M]. New York: Hanser Publishers, 1993.
- [11] FUKUDA T, SAITO K, SUZUKI S, et al. Processing for producing hydrocarbon oils from plastic waste: USA, 4851601[P]. 1989.
- [12] WU M. Conversion of plastics: USA, 5079385 [P]. 1992.
- [13] FARAVELLI M. PINCIROLI F P. Thermal Degradation of Polystyrene [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 60 (1): 103-121.
- [14] 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.
- [15] 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,CN1410512A[P]. 2003.
- [16] 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.
- [17] 牛俊峰,李惠,杨志祥,等.废旧聚苯乙烯塑料的氧化降解研究[J].浙江科技学院学报,2008,20(1):31-34.

(上接第101页)

参考文献:

- [1] DUDA R O, HART P E, STORK D G. Pattern classification, second edition [M]. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [2] 周大可,杨新,彭宁嵩.改进的线性判别分析算法及其在人脸识别中的应用[J].上海交通大学学报,2005,39(4):527.
- [3] JOLLIFFE I T. Principal Component analysis, Second Edition[M]. New York: Springer Verlag, 2002.
- [4] RODR GUEZ-PI EIRO A M, RODR GUEZ-BERROCAL F J, P EZ DE LA CADENA M. Improvements in the search for potential biomarkers by proteomics: application of principal component and discriminant analyses for two-dimensional maps evaluation [J]. Journal of Chromatography B, 2007, 849(1/2):251-260.
- [5] RAO C R. Handbook of Statistics: Data mining and data visualization[M]. North Holland: Elsevier, 2005.
- [6] N RGAARD L, BRO R, WESTAD F, et al. A modification of canonical variates analysis to handle highly collinear multivariate data [J]. Journal of Chemometrics, 2006, 20(8/9):425-435.
- [7] GELADI P. Notes on the history and nature of partial least squares (PLS) modeling [J]. Journal of Chemometrics, 1988, 2(4):231-246.
- [8] XU Q S, DE J S, LEWIS P, et al. Partial least squares regression with Curds and Whey [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2004, 71(1):21-31.
- [9] WOLD H. Research Papers in Statistics, Festschrift for Jerzy Neuman [M]. New York: Wiley, 1966.
- [10] CAWLEY G C, TALBOT N L C. Efficient leave-one-out cross-validation of kernel fisher discriminant classifiers [J]. Pattern recognition, 2003, 36(11):2585-2592.
- [11] MALTHOUSE E C, TAMHANE A C, MAH R S H. Nonlinear partial least squares [J]. Computers & Chemical Engineering, 1997, 21(8):875-890.
- [12] DYRBY M, ENGELSEN S B, N RGAARD L, et al. Chemometric quantitation of the active substance (containing C₁₂N) in a pharmaceutical tablet using near-infrared (NIR) transmittance and NIR FT-Raman spectra [J]. Applied Spectroscopy, 2002, 56(2):579-585.
- [13] 陶少辉,陈德钊,胡望明,等.基于核函数的非线性分类相关分析及其在化学模式识别中的应用[J].分析化学,2005,33(1):50-53.
- [14] 胡兰萍,张琳,李燕,等.主成分——线性判别法对大气易挥发性有机化合物的预警[J].分析化学,2007,35(3):345-349.