

含 PVC 混合聚烯烃的降解及脱氯研究

高分子化学与物理专业

研究生 唐超 指导教师 王玉忠

常压下在自制的玻璃反应器中进行了含 PVC 混合聚烯烃的降解及脱氯研究。首先,研究了 PE、PP 和 PS 聚烯烃及 PE/PVC、PP/PVC 和 PS/PVC 二元混合物的热降解,研究的目的是考查 PVC 对聚烯烃降解的影响。与聚烯烃热降解相比,加入 PVC 使降解的液体产率降低,降解速率下降;对 PP/PVC 和 PS/PVC 体系,液体产品中轻组分含量增加;对 PE/PVC 体系,液体产品中的重组分含量增加。同时,加入 PVC 后,降解产品中含有有机氯和无机氯化物。

然后,以铁氧化物为脱氯固体吸附剂,以 ZSM-5 分子筛为降解催化剂考查了它们对含 PVC 混合聚烯烃的降解及脱氯行为,研究的目的是考查铁氧化物的脱氯效果和 ZSM-5 的催化效果。与无催化剂时相比,ZSM-5 催化剂加快了降解反应速率,并增加液体产品的轻组分含量,但该催化剂几乎没有脱氯效果;铁氧化物中的 α -FeOOH 和 Fe_3O_4 具有优异的脱氯效果,能将有机氯浓度降至 5000ppm 以下,但它们几乎不具有催化效果。

最后,制备了以 Al_2O_3 为载体的新型复合催化剂,并考查了在复合催化剂作用下,含 PVC 混合聚烯烃降解的催化及脱氯行为,研究的目的是希望找到具有催化和脱氯双重效果的复合催化剂。在制备的几种复合催化剂中,Al-Zn 催化剂和 Al-Mg 催化剂对含 PVC 混合聚烯烃同时具有降解催化剂和脱氯吸附剂的作用。其它复合催化剂的脱氯效果都不明显。另外,Al-Co 催化剂和 Al-Cu 催化剂对于 PP/PVC 的气相接触降解也具有良好的催化作用。

关键词: 含 PVC 混合聚烯烃; 降解; 脱氯; ZSM-5 催化剂; 铁氧化物; 固体复合催化剂

Degradation and Dechlorination of PVC-Containing Polyolefin Mixtures

Major: Polymer Chemistry and Physics

Postgraduate Tang Chao Advisor Wang Yu-Zhong

Thermal degradation of polyolefins such as poly(ethylene)(PE), poly(propylene) (PP) and poly(styrene)(PS), and their mixtures with poly(vinyl chloride)(PVC) at different temperatures(420 °C for PE/PVC, 380 °C for PP/PVC and 360 °C for PS/PVC) was carried out in a glass reactor under atmospheric pressure in order to investigate the effect of PVC on the degradation of polyolefins. Compared to the degradation of polyolefins containing no PVC, the liquid product yield lowered, and the rate of degradation decreased; the weight fraction of lighter hydrocarbons increased for PP/PVC or PS/PVC degradation system, but decreased for PE/PVC. Organic and inorganic chlorine compounds existed in the cracking products from polyolefins containing PVC.

The degradation of the polyolefin mixtures was also carried out in the presence of ZSM-5 catalyst and iron oxides as chlorine sorbents in order to investigate the catalytic effect of ZSM-5 and dechlorination effect of iron oxides. Compared to thermal degradation, the ZSM-5 catalyst accelerated the rate of the degradation and lowered the boiling point (bp) of the liquid products; iron oxides α -FeOOH and Fe₃O₄ significantly decreased the chlorine content in the oil .

In order to search out new composite catalysts that can simultaneously have catalytic and dechlorination effect on degradation of PVC mixed polyolefins, some new composite catalysts were prepared using Al₂O₃ as a carrier. Among the composite catalysts, Al-Zn and Al-Mg catalysts could effectively reduced the chlorine content in the oil derived from PVC mixed polyolefins. At the same time they effectively accelerated the degradation rate of polyolefin mixtures and lowered the bp of the liquid products. However, other catalysts had no obvious dechlorination effect. In addition, both Al-Co and Al-Cu catalysts had a good catalytic effect on the degradation of PP/PVC system.

Keywords: PVC Mixed polyolefins; degradation; dechlorination; iron oxide; ZSM-5 catalyst; solid composite catalyst

第一章 绪 论

1.1 引言

材料与环境有直接的关系，高分子材料自从上个世纪初问世以来，因具有质量轻、加工方便、产品美观实用等特点，颇受人们青睐，广泛应用在各行各业。到上个世纪末，世界的高分子材料的年产量已达 130,000kt，我国的塑料使用量每年也已达到 6,000kt，表 1 列出世界各国或地区的塑料产量。由于塑料产量的急剧增加，废塑料量也在增加，到上个世纪末，欧洲每年产生 15,000kt 废塑料^[2]，美国则每年产生约 20,000kt^[3]，日本也每年产生 15,000kt 废塑料^[4]。据统计数字，我国 1994 年塑料制品产量为 8,430kt，若其中的 20% 用于包装、地膜，则废塑料排放量将达到 1,700kt 左右。据报道北京市每天的垃圾产生量近 10kt，其中塑料占 1%~2%，每年排除的塑料废弃物将达 36~72kt，上海市的垃圾量更大，且其中塑料比例达 3.73%^[5]。如此多的废物如不进行有效管理和处理，必然会给环境带来巨大压力。

表 1.1 1996 年世界塑料产量/kt^[1]

国家或地区	美国	日本	德国	韩国	法国	中国
塑料产量	38,600	14,660	10,870	7,740	5,200	4,950
国家或地区	比利时	中国台湾	荷兰	意大利	其他	合计
塑料产量	4,600	4,570	4,200	3,500	31,860	129,400

世界上美国、欧洲、日本等先进国家和地区非常重视废塑料的污染问题，早在上世纪 70 年代就注意到废塑料的回收利用，近年来随着环境问题的突出，高分子材料的循环利用和环境可降解高分子材料已成为现代社会的重要工作^[6]。各种有关的大型国际学术会议都涉及此课题，在美国、日本、欧洲等地已多次举办专门的国际会议。从社会和经济效益的角度考虑，对塑料的循环利用也有现实的和潜在的必要性，主要包括：节能、减少废塑料的体积、降低废塑料的危害（即所谓的白色污染）、抑制油价的上涨等^[5]。

1.2 废塑料的管理

1.2.1 废塑料的处理原则^[5]

废塑料的处理原则是：(1) 减少来源 (Reduction at the sources); (2) 再使用 (Reuses); (3) 循环 (Recycling); (4) 回收 (Recovery)。

1.2.2 废塑料的处理方法

目前废塑料的污染废弃物主要是垃圾，在西方发达国家的城市垃圾中，聚合物垃圾占 7wt.%~8wt.%。废塑料的处理方法有以下几种：填埋、焚烧以及循环利用。几种处理方法所占的比例如表 1.2 所示。

表 1.2 各个国家城市废塑料的处理情况^[5]

国家	不同废塑料处理方法所占比例 (%)		
	填埋	焚烧	回收及其它方法
美国	73	14	13
日本	29	68	3
德国	60	35	5
英国	95	5	0
法国	55	35	10
中国	多	非常少	少

1. 填埋

填埋处理是处理废弃塑料最简单最古老的方法，世界各地普遍使用，但它有下述的一些缺点：(1) 占有土地，在美国，80%的废物采用该方法，但其正成为一种负担，按照现在的废塑料增加速度，越来越多的土地将被消耗^[7-8]。(2) 产生渗滤液及污染地下水，渗滤液含有许多有毒有机物，其组分与垃圾组分有关，可能有多氯化联苯、dioxin 和呋喃等。渗滤液造成的污染情况已有许多报道^[9]。(3) 其他如滋生病菌，影响美观以及使粮食减产等。填埋废塑料意味着把可利用的资源全部浪费，并且塑料在垃圾堆中不易腐烂分解（有些聚合物的完全分解需 200 年以上），因此填埋越来越被认为是最无奈的选择，许多国家和地区也正积极采取措施减少填埋处理。

2. 焚烧

将废塑料送入燃烧炉进行燃烧, 以获取能量取热或发电, 是处理废塑料的又一种常用方法。聚烯烃的燃烧值很高, 接近于燃料油, 比煤、木头或纸高得多。但是焚烧会产生很多有毒的物质如 dioxin、呋喃类化合物、氯化氢等, 也产生大量二氧化碳, 污染环境; 同时由于 PVC 在焚烧过程中产生的高氯物质 (HCl) 也给焚烧造成技术的问题, 高温焚烧易损坏炉子, 维护费用高; 要消除或者减少焚烧产生的污染需昂贵的燃烧器和废气处理设备, 处理代价很高, 因此焚烧在一定程度上受到限制^[10, 11], 德国已禁止焚烧废塑料^[12]。

3. 循环利用

塑料是以石油、天然气等不可再生资源合成的, 当今化石能源日益减少, 大量的塑料废弃无疑造成了社会财富的巨大浪费。有效的、较科学的处理废塑料的方法是回收再循环, 包括机械回收利用和化学回收利用两种方法。机械回收是一种材料直接再加工的利用方法, 在实践中运用较多, 但回收加工后的塑料力学性能差, 因为废塑料中存在各种物质之间相互不相容的问题^[13]。化学回收法是将聚合物降解为小分子化学物质以供燃烧或其他用途, 其中热裂解被认为是最有前景的一种方法。

1.3 聚烯烃的裂解回收

以下为各国城市废塑料的组成。毕明树等报道中国城市固体垃圾中的废塑料的体积比为 20%, 其中聚烯烃为 57% (v), 聚氯乙烯 (PVC) 为 14% (v), 聚苯乙烯 (PS) 为 19% (v)^[12]。在北美洲, 典型的城市废塑料 (the municipal waste plastics, MWP) 组成为 46 wt.% 的聚乙烯 (PE) (包括高密度聚乙烯 (HDPE) 和低密度聚乙烯 (LDPE)), 16 wt.% 的聚丙烯 (PP), 16 wt.% 的 PS, 7 wt.% 的 PVC, 5 wt.% 的 PET, 5 wt.% 的 ABS, 及 5 wt.% 的其它聚合物^[14]。在西欧, MWP 占城市固体垃圾的 7.4 wt.%, 其中 PE 和 PP 占 65 wt.%, PS 为 15 wt.%, PVC 10 wt.%, PET 5 wt.%, 其它聚合物为 5 wt.%^[15]

以上说明不同的城市有不同的塑料垃圾组成, 这给回收研究工作带来了难度, 但无论是哪一个统计数目, 含量最大的都是 PE、PP 和 PS 聚烯烃, PVC 也占有很大的比例。这是因为 PVC 是一种具有多种用途的通用塑料, 能与许多添加剂混合而制成广泛围的硬和软塑料产品, 如管材、地板、电缆绝缘线、包

装箱、天花板、瓶子及医疗产品等，同时，PVC 还具有廉价和易加工的特点，（如压延、挤出、注射成型等技术）以及良好的物理、化学及耐气候变化的特点。由于以上原因，在我国，PVC 的产量在所有塑料中居第一，全世界的 PVC 塑料年产量为 30,000kt^[16]。

近年来，受环境危机的影响，含 PVC 混合废塑料的处理便越来越成为公众关心的问题。在 1.2 节已叙述了废塑料的一般处理方法，热裂解被认为是最有前景的一种方法，因为其降解的液体产物经过处理后可用作燃料油，或作为石化工业的原料。

1.3.1 PE、PP 和 PS 聚烯烃的裂解回收

MWP 的主要组分为 PE 和 PP，因此，如何有效地将其降解为燃料和其它有用化学品得到了广泛的研究。这些研究可分为两类：热降解和催化降解。Kaminsky 等研究了 PE 在 500~600℃ 的温度下在固定床中的热裂解^[17]。当温度低于 550℃ 时，得到高产率的液体油产品，低产率的气体和芳香族化合物。Williams 等考察了 LDPE 在流化床反应器中于 500~700℃ 的温度下的裂解反应^[2]。随着温度的增加，液体油的组分明显减少而蜡状残渣组分则相应增加。HDPE 于 450~500℃ 的温度下在封闭式反应器中裂解，随着温度的增加，得到较高产率的气体组分，液体组分和焦炭状残渣。但如果 LDPE 在开放系统中进行热降解，则得到较多的汽油和相对较少的重油。另外，开放体系中的液体馏分包含有较多的链状烯烃，较少的饱和烯烃和较少的芳香族化合物（与封闭系统相比）^[18]。LDPE 的超裂解（ultrapyrolysis）也已经在采用内部循环的流化床反应器中进行了研究^[19, 20]。采用 860℃ 的高温，在千分之一秒的停留时间范围里可得到高达 90wt.% 的气体产率，气体中的链状烯烃比例高达 75wt.%。McCaffrey 也在相对温和的温度下即 425~450℃ 下研究了 LDPE 的热裂解^[21]，主要的产品是产率高达 82.5 % 的液体，其中含有高浓度的烯烃组分。

由于热裂解需要高温，并且产品的分布范围很广，因而有逐渐被催化裂解代替的趋势，因为催化裂解可以显著地降低裂解温度，控制产率及产品分布，绝大部分的研究工作均集中于催化裂解。通用塑料如 PE 和 PP 更是被广泛地研究，一些研究报告文献简单综述如下。Sakata 等人研究了在半分批反应器中（semi-batch reactor）用 SA 催化剂（即硅铝催化剂 silica-alumina）对 PE 和 PP

的催化热裂解^[22-24]。研究结果显示 SA 催化剂能有效地增加反应速率及液体油产品的收率。他们还研究了不同的催化剂对降解的影响^[25, 26]，发现具有强酸位的沸石型催化剂能使 PE 和 PP 降解的气体产品增加，从而液体产品相应减少。对于没有酸位的催化剂（一种无酸性的多孔型硅催化剂，如 FSM），PE 和 PP 降解为液体的最初速率与酸性催化剂一样快，但液体产率较高。Ochoar 等研究了通过氢化裂解 PE 的液化现象^[27]，不同的硅铝催化剂有不同的酸性和不同的从 Brønsted 到 Lewis 的酸位密度（Brønsted to Lewis acid site density ratio），对商业化的 HZSM-5 催化剂加以检测发现在总的酸度和液体油产品之间没有必然的联系。他们认为 PE 降解油产率与催化剂的 Brønsted 酸度相联系，而与总的酸度无关。Ding 等^[28,29]也采用 HZSM-5 和由其制备的负载有金属的催化剂及硅铝催化剂对 PE 的降解进行了研究。结果显示，HZSM-5 产生较多的芳香烃类，而杂催化剂（如负载有 Ni 的催化剂）表现出较高的氢化同分异构（hydroisomerization）的能力，一个有趣的结果是从杂催化剂得到的液体产品很清洁，呈浅黄色或白色，而从热裂解和 HZSM-5 催化降解所得的液体为棕红色且有难闻的气味。Sharratt 等^[30]在流化床反应器中裂解 HDPE，采用 HZSM-5 为催化剂，在 350℃ 的裂解温度下，气态烃（主要是 C₃-C₅）大于加料的 90wt.%。Aguado 等^[31]考查了在 400℃ 下的一批加入反应器（batch reactor）中沸石对 PP，LDPE 和 HDPE 降解的影响，观察到的结果是 HDPE 的降解得出较高的 C₅-C₁₂ 分布产品（70wt.%），而对于 LDPE 和 PP，裂解汽油的选择性降低了（约 64wt.%），并且得到更高比例的 C₁-C₄ 的轻组分产品。Mordi^[32]的研究表明沸石在聚合物降解中的活性随着沸石的组分和结构而变化。他们用催化型沸石（H-mordenite, 8; H-Theta-1, Si/Al = 35; HZSM-5, Si/Al = 21）进行了 LDPE 的热降解，发现用 HZSM-5 催化剂降解的汽油包含有更多的芳香烃，但在采用 H-mordenite 和 H-Theta 时，则得到 C₁₁-C₁₈ 分布的喷气机燃料。Zhao 等^[33]考察了沸石的种类对 PP 降解温度的影响，发现不同的沸石显示出不同的活性，不仅依赖于其结构，还与组成有关。Cardong 等^[34]评价了 PP 的催化裂解，采用大孔沸石如无定型和有序的硅铝催化剂及已平衡（spent equilibrium）FCC 商用催化剂，结果表明无定型或有序硅铝催化剂是很活泼的催化剂。但是他们指出，从经济角度考虑，FCC 催化剂是较好的选择，因为尽管它的活性低于硅铝催化剂，但能给出很好的选择性。Westerhout 等^[35]采用 650~850℃ 的温度在管式反应器中对 PE

和 PP 降解进行了研究。在 750℃和 1 秒的停留时间下 PE 和 PP 降解的主要产品是乙烯（分别为 45 wt.%和 19 wt.%），丙烯（分别为 24 wt.%和 45 wt.%）和丁烯，更高的温度下乙烯和甲烷的产率增加，但丙烯和丁烯的收率则相应降低。Luo 等人^[36]采用 Fe 催化剂和 SA 催化剂在粉粒流化床（内直径为 25 毫米）中进行了 HDPE 和 PP 的催化降解，结果显示 SA 催化剂能产生较高产率的液体燃料和更有价值的气体产品（裂解温度为 400~500℃），在 500℃时，HDPE 和 PP 降解的液体收率都大于 86wt.%，其中烃类组分为 C₅-C₁₁，残渣量低于 8 wt.%。Serrano 等人^[37]比较了各种固体酸性催化剂在 400℃下对含有 PP、HDPE、LDPE 的聚烯烃混合物的影响。结果发现活性最高的为 HMCM-41, n-HZSM-5 沸石（具有纳米晶体尺寸）和 HBeta 沸石。HMCM-41 中的高表面积和大孔是高转化率的原因，同样，n-HZSM-5 的高活性也是这个原因。

对聚苯乙烯的热裂解已有大量报道。从总体来看，PS 的行为与 PE 和 PP 大同，PS 热裂解除发生无规降解反应外，主要发生解聚反应，生成大量苯乙烯单体，因此利用废旧聚苯乙烯裂解制苯乙烯及其它化工产品是聚苯乙烯循环利用的一个重要途径。对于 PE 与 PP，固体酸催化剂使裂解速度大大增加，裂解温度降低，而转化率增加。但对于 PS，固体的酸的加入反而抑制了苯乙烯单体的生成。Zhang 等^[38]在间歇反应器中于 350℃下及连续的氮气流中，对 PS 在各种碱性催化剂上的裂解性能进行了研究，并与在酸性催化剂、酸碱性很弱的过渡金属氧化物及热裂解时的情况进行了对比。研究表明，在苯乙烯的产率方面，裂解催化能力大小顺序为：固体碱>过渡金属氧化物>固体酸。

在将塑料热降解为有用燃料的方法中，还有一种是先通过热降解得到低品味的烃类，然后再在催化反应器中重整以提高液体油的品味^[39,40]。这种热降解加催化重整的一个优点是可以加工含氯的塑料，因为可以在热降解过程中进行脱氯过程。

将废塑料和煤一起加工对油化回收废塑料提供了另一种选择，在这些研究中使用了 HZSM-5 和负载有金属的硅铝催化剂^[41,42]。废塑料转化为有价值燃料的更令人感兴趣的方法是将其和重油混合，然后在传统的精馏单元中进行处理^[43,44]。Ng 等人将 PE 和重油（VGO）混合，并在 510℃时在固定床中将其转化为燃料，而催化裂解则得出更高的汽油产率，尤其是当 HDPE 的比例为 10wt.% 时。尽管将煤和塑料共液化已被广泛地研究，在精馏单元中的这种研究还比较

少, 这些研究将塑料直接加入到 FCC 加料中加以催化裂解。氢化裂解则主要是将高沸点分子转化为更希望得到的低分子产品, 并且含较少的烯烃和较高的异构化产品。Ucar 等人^[45]等人则在精炼炉中研究了 LDPE 和 PP 的氢化裂解, 为此他们将 LDPE 和 PP 加入到重油中后, 气体产品减少, 液体产品增加。当采用 HZSM-5 氢解时, 比其它催化剂得到更多的气体产率。但当使用 Co-Ac 和 DHC-8 时, 产品分布依赖于聚合物种类和温度。

1.3.2 聚氯乙烯的降解及回收

聚氯乙烯的降解是一个很复杂的过程, 虽然多年来, 各国高分子领域的专家和技术人员对这一课题进行了细致而深入的研究, 并且取得了显著的成果, 然而在 PVC 降解机理的一些方面还存在较大的争议^[46]。各国学者用裂解气相色谱和质谱连用、红外光谱^[47]、核磁共振^[48]和热失重法^[49]等手段分析了 PVC 的热降解和光降解过程, 并用数字方法进行了描述^[50]。一般认为: 通用 PVC 约从 130°C 开始分解, PVC 的降解过程主要是脱氯化氢 (HCl) 的快速自催化反应。它首先是在一些不稳定结构上引发脱去 HCl, 并在 PVC 分子链上形成一些数目不等的双键, 也就是多烯烃链段, 随着温度的升高, PVC 链不断被破坏直至断裂。PVC 裂解可用以下示意图 (图 1.1) 加以表示。

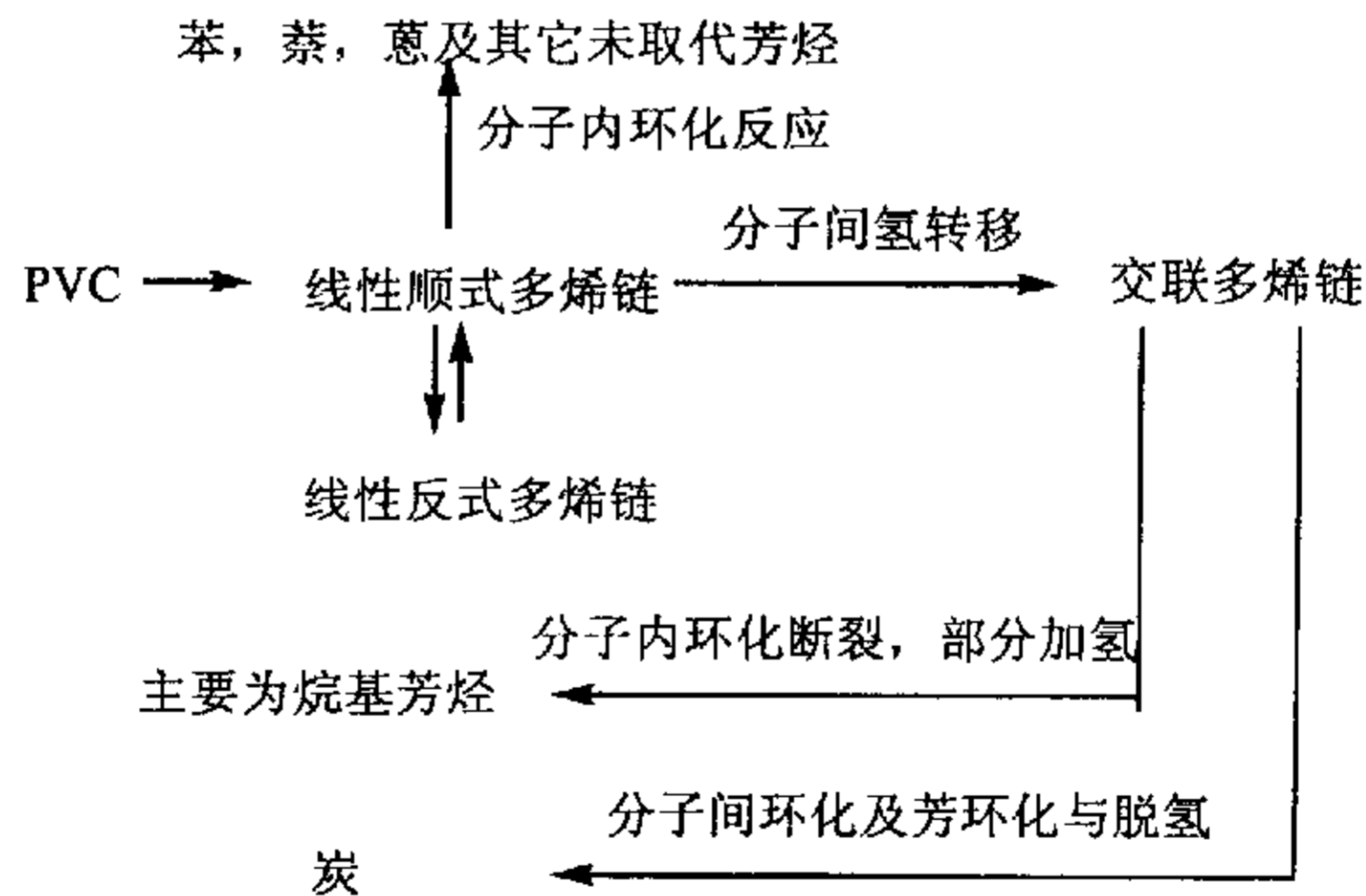


图 1.1 PVC 裂解示意图

Knuemann 和 Bochhorn^[51]按照传统的两步法,即低于 280℃的第一阶段和 375~530℃的第二阶段,测得第一阶段(主要是脱 HCl)的活化能为 143.5 KJ/mol;第二阶段(主要是芳香化、交联等)活化能为 234.1KJ/mol。

PVC 的降解可分为链引发、链增长、和链终止三个过程。在引发 PVC 降解的结构缺陷方面,前人已做了大量的工作。近年来,人们将研究重点逐渐转移到 PVC 降解的链增长过程上,其目的是为了弄清 PVC 链快速增长的原因,特别是降解中产生的 HCl 的自催化现象,而这些研究也有不同的意见。链增长的快慢与链中的立体异构现象有关,而 PVC 分子链中的立体异构主要是指链引发产生的 C=C 双键构型。

Bacaloglu 和 Fisch 研究了不同相态下, PVC 降解的活化指数。他们发现^[52]:大分子链中链段的顺式和反式异构的转化,对 PVC 降解的链增长有重要的意义。PVC 降解的引发主要通过四中心过渡态的 1,2-消去反应进行,生成稳定的全反式双键的分之链 1;降解中生成的 HCl 会促使分子链 1 很容易重排成为分子链 2 的形式,即在分子链 2 中含有一个孤立的顺式双键,这种结构很快地会通过六中心体过渡态形成结构 4,使链增长。另外,由于分子链 1 和 3 都是全反式结构,活化能较高,都不可能直接生成分子链 5。这就是所谓的“PVC 降解的六中心协同作用机理”,见图 1.2。

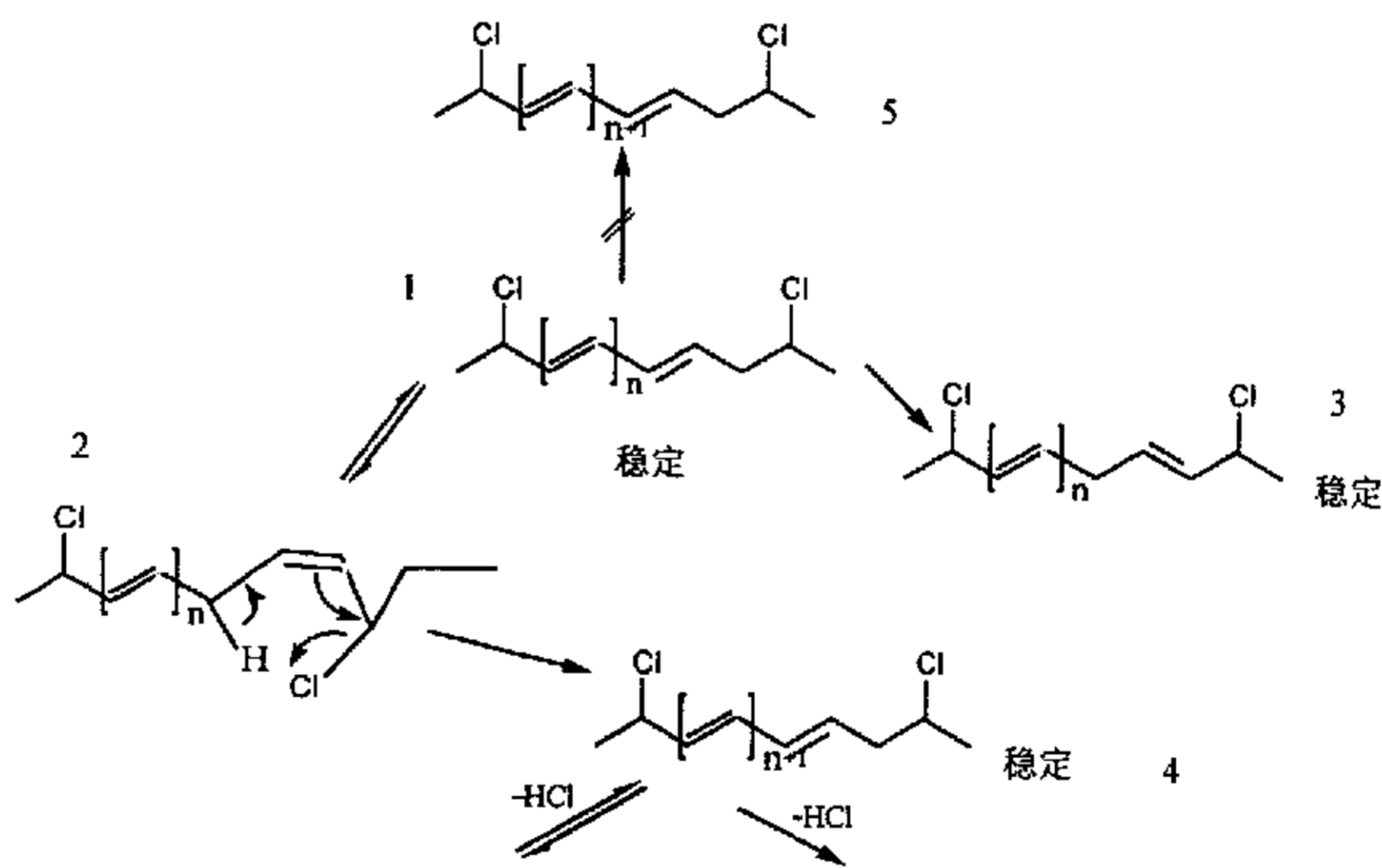
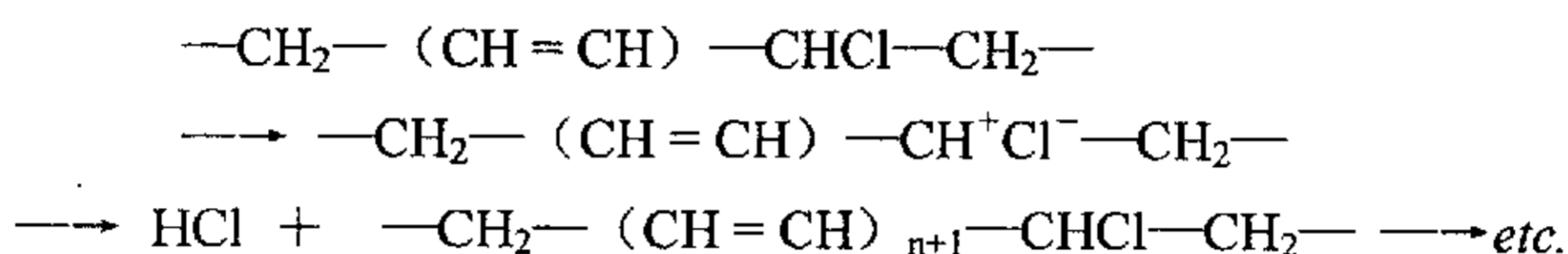


图 1.2 PVC 降解脱 HCl 的六中心协同作用机理 $n = 0, 1, 2, \dots$

Bacaloglu 和 Fisch 进一步研究发现^[53]：分子链 1 形成后，HCl 也可能参与链段的 1, 3-重排。大分子链可以通过五中心过渡态的 1, 3-消去反应和 1, 2-重排来形成多烯链段。此外，Troitskii 等人用 ¹³CNMR 研究了 PVC 的立体结构，结果表明^[54]：大分子的立体异构对 PVC 热降解的引发阶段没有显著的影响。他们认为：相对于 PVC 降解时吸收的大量能量，顺式和反式异构链段之间的转化能较小，它们对链引发的不同影响可以忽略。Starnes 等人提出：在 PVC 热降解时，顺式烯丙基氯结构不能通过六中心过渡态脱去 HCl；而 PVC 降解的形式可能涉及强极性的 C-Cl 键离子对或非对称性的四中心过渡态的离子。其反应方程如下^[55,56]：



PVC 的化学回收是将其转化为低分子产品，大部分的方法都是利用 PVC 在碱性介质中加热易于脱氯化氢的性质。

降解挤出^[57]是基于 PVC 在挤出机中的降解。在氯气、水蒸汽和（或）催化剂存在下，通过加热或机械降解，主要的降解产品 HCl 可用作合成氯乙烯单体，但剩余的聚合物并未完全脱氢且由于有较高的粘度而限制了其的直接利用。

另一种可能是在碱溶液中的分子氧存在下对 PVC 进行氧化降解^[58,59]，降解温度为 150-250℃，氧气压力为 1-10Mpa，降解的主要产品为含氧酸和二氧化碳，其产率依赖于反应条件和碱浓度。含氧酸的最高浓度为 45%，42% 的氯能被回收为 HCl。文献^[60]介绍了将 PVC 回收为氯和有机产品的方法。其中氯以纯化的 HCl 或盐加以再利用，而烃则以能量的形式再利用或将产品用作石化工业的原料。在文献^[61]中提供了对 PVC 进行蒸汽处理的结果，并同时提出了可能的加工工艺。在法国 Tavaux^[15]的一家工厂对 PVC 的化学回收进行了一项新的尝试，这种工艺是基于矿渣洗气法（slag bath gasificatin），由 Linde, A. G. 开发出来：PVC 废塑料和氯气、蒸汽、沙子按下述反应式转化： $2[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-] + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + 4\text{H}_2 + 4\text{CO}$ ，得到的产品将被用于新 PVC 的生产。

1.3.3 含 PVC 混合塑料降解的研究进展

如前所述含 PVC 废塑料回收除了降解催化剂外，还存在脱氯问题，以避免

在降解液体产品中含有有害的氯化物。降解催化剂一般也不因为 PVC 的加入而活性降低，因为降解催化剂一般都是酸性的，所以脱氯工作便成为研究的中心问题。

在对单独 PVC 的脱氯研究中，有许多人做了工作，既有脱氯剂研究，也有工艺研究。Horikawa 等人^[62]采用金属氧化物在 573 K-673 K 固定从 PVC 降解生成的 HCl，生成相应的氯化物，该氯化物再在 673 K-723 K 的的氧气流中灼烧以再生成氯气和金属氧化物。在所研究的金属氧化物中，氧化钴对固定和释放氯离子都是最有效的，不过重复使用该氧化钴，则其所固定的氯仅为原来的 20%。Imai^[63]研制了一种带有高氧化性的铁氧化物用于解决在焚烧和热降解过程中的脱氯问题。他研究了 HCl 的捕捉，有机氯化物的脱氯化氢和氧化降解等问题。Saeki^[64]等在常温下常压下将 PVC 和无机粉末状物质 (CaO, CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃ 或矿渣) 一起研碎，从而引发脱氯化氢反应。根据研磨时间的不同，将形成部分脱氯的 PVC 和无机氯化物的混合物，随着研磨的进行脱氯程度也不断增加，且脱氯效果因加入添加剂而得以增加。最有效的添加剂是 CaO, SiO₂ 和 Al₂O₃ 的混合物，它有着和吹炉矿渣一样的组成，CaCO₃ 效果是最差的。Unzaki 等人^[65]研制出了一种检测脱氯是否完全的装置。该装置包括一个反应器，一个加热装置和一个带流量计的气体派出管。Hashimoto 等研制出一种用于回收废塑料的脱氯装置^[66]。这种装置包括 (A) 废塑料进料口 (B) 熔融塑料出口 (C) 排出 HCl 的出口 (D) 一个加热装置 (E) 一个运输系统用于转移废塑料，在该装置里，产生的 HCl 在同废弃塑料生成高沸点化合物前就被转移开。Shin 等^[67]在不同条件下研究 PVC 膜的脱氯行为，这种膜的组成为 PVC 65%，二辛基钛酸盐 (DOP), Ca-Zn 硬脂酸盐及表面活性剂，在采用 H₂SO₄ 时，在 250℃ 下处理 3 小时，则脱氯化氢达 100%。Endo 等人^[68]在高温和高压水的条件下考查了采用 t-BuLi, n-BuLi 引发聚合生成的 PVC 的脱氯行为。在高温高压下脱氯发应被完全诱使发生，并形成多烯聚合物。由自由基引发剂引发聚合的 PVC 有不同的反常结构单元。在热水中 (19.3MPa, 300℃)，PVC 可完全脱氯。

有关 PVC 对聚烯烃降解的影响方面的研究工作如下。Ucar 等人在文献[45]中研究了 PVC/PP/VGO 和 PVC/PE/VGO 的降解。在 350℃ 时，PVC 可完全脱氯，然后脱氯后的混合物再在 DHC-8 存在下于 400-450℃ 下氢化裂解，从 PVC 中降解出来的 HCl 部分降解了 PE 和 PP。唐超等人^[69]在 380℃ 的温度下研究了

PP/PVC 的二元混合物与 PP 热降解的比较。发现将 PVC 加入到 PP 中后, 虽然反应速率降低, 但却促进了 PP 的深度裂解从而使液体产品中的轻组分增加而重组分减少。Blazaó 等^[70]在 400-1000℃ 的温度范围内研究了 PE/PVC 二元混合物的热降解。他们发现: 少量的含氯聚合物在裂解时因释放出氯化氢或氯原子从而影响 LDPE 的降解。尽管从外观热重上看, 总的热重曲线变化很小, 但挥发性物质却显示出 PE 降解发生了重大的变化。他们认为, 尽管氯化氢并不直接和链烷烃反应, 但是它却促进了在大分子链最薄弱处的起始链剪断, 并阻碍了大分子自由基的 β -剪断。在高于 800℃ 时, 氯原子起到帮助脱氢和芳香化重整的作用。但在 1000℃ 时, 氯化氢的存在却阻碍了芳香挥发物的形成。

在对含 PVC 混合塑料的脱氯研究方面, 前人采用不同的方法和条件, 做了较多的工作, 简单综述如下。Bockhorn 等人^[71]等人将 PVC/PS/PE/PA6 混合塑料放进一个很好搅拌的阶式蒸发器中分阶段降解。在第一步 (330℃) 可以得到 99.6% 的脱氯效果。通过对比不同的脱氯处理方法, 在良好搅拌的球状反应器中可得到最好的脱氯化氢效果。尽管有 10-15wt.% 的 PVC 的高氯加料, 在最后所得的气体中仅有 44wt.% 的氯含量。Blazaó 等^[72]研究了一些金属 (铝、铁、锌), 金属氧化物 (氧化铝、二氧化钛、氧化铜、四氧化三铁) 及羧酸盐对 PVC 降解过程的影响。金属 (铝、铁、锌) 和具有大离子半径的金属氧化物 (氧化铁和二氧化钛) 降低了开始脱氯化氢的温度。铁、锌、羧酸钙/铝能够抑制氯化氢的生成。Kamisky^[73]引入石灰作为城市废塑料裂解的脱氯剂。在流化床反应器中, 裂解气体中不含氯, 而裂解油中的有机氯浓度仅为 15 ppm。他指出^[74]过量的氯化钙因氯化氢和碳酸钙反应而形成, 从而导致阻塞问题, 所以在 MWP 中 PVC 的浓度要加以限制。Akimoto 等^[75]对 MWP 进行氢热处理以获取燃料油, 采用一个小的 SOS316 不锈钢一批反应器以脱去氯化氢, 脱氯反应在碱性氢氧化物金属溶液中进行, 使产品中的氯浓度达到 0 ppm。他们的工作显示了可用碱性氢氧化物溶液对 MWP 裂解油进行脱氯和脱氯化氢。Bhaskar 等人^[76]用 Ca-C, Fe-C 和 K₂CO₃-C 作为固体吸附剂来研究废塑料降解过程中的脱氯问题, 并发现 Ca-C 固体吸附剂是最有效的, 达到了理论上总固定能力的 63%。这种固体吸附剂在较长时间 (16 小时) 和低气体流速下 (250 mL/min) 下显示了完全的脱氯能力。在另一篇论文中^[77], 他们采用 Ca-C 固体吸附剂对 PVC/PP/PE/PS 体系在 430℃ 下的降解进行了研究, 并与无固体吸附剂的热降解相对比, 该吸

附剂吸附了在降解中产生的 HCl, 并使其理论吸附能力的 71% 得以应用, 得到无卤的液体产品。他们还采用铁碳组分固体吸附剂对 ABS-Br 和 PP 的混合物进行热降解脱溴反应^[78], 在 450℃ 的温度下, Fe-C 能完全除去阻燃剂中的溴(9.59 wt.%), 在此过程中, 大部分的氮都转化为 NH₃, 在该液体中的轻脂肪族氰化合物可通过蒸馏而除去。Sakata 等人^[79]在 MWP 的脱氯处理中, 在 320℃ 以上观察到自发的降解现象。这种现象他们认为这是由于 HCl 气体和 MWP 中的铝片的气固相反应, 从而形成反应热点, 导致 MWP 剧烈的降解, 相似的反应在铁粉与 PVC 反应中也会存在, 这说明在热降解 MWP 时, 除去铝和铁是绝对必要的。Liangaiyah 等人^[80]研究了铁氧化物和 Fe-C 催化剂对含 PVC 的 MWP 热降解的脱氯问题。脱氯催化剂最初因为吸附 HCl 气体而失活, 继续吸附 HCl 气体则使氧化铁转化为氯化铁。但如采用 He 气作为载气来除去吸附的 HCl 气体, 则 Fe-C 催化剂的催化活性得以恢复。Yanik 等^[81]考查了红泥 (RM, Red Mud) 对 MWP 的降解和脱氯的影响。在降解中加入 80% 的 HVGO, 从而导致协同作用, 提高了液体产率, RM 对脱出无机或有机氯化物都非常有效, 使产品中的氯降至 90ppm。如果将 RM 和 TR99300 (Fe-C 催化剂) 一起使用, 则得到无氯的产品。MWP/HVGO 降解产品分布较宽, 为 C₅-C₂₅, 在 C₉ 处有尖锐的峰。在另一篇论文中^[82], 他指出采用 N₂ 气流时, 因 HCl 及时释放出反应器, 将降低有机氯浓度, 不过液体产率也会降低。将 RM 置于气相时虽然气体脱氯效果更好, 但增加了液体中的氯浓度, 由于 HCl 和某些催化剂的相互反应, 从而使有机氯化物的形成得以促进。Liangaiyah 等人^[83]还用 FeCl₂ / SiO₂ 催化体系对从含 PVC 的 MWP 中得到的各种有机氯化物进行了脱氯研究。当该催化剂的重量比为 6wt.% 时, 它显示出高活性和高稳定性。因此这种催化剂对于 MWP 的脱氯工作是很有用的。Bhaskar 等人^[84]制备出一种钙碳组分固体吸附剂 (Ca-C), 这种固体吸附剂成功的用于在 430℃ 含氯废塑料 (PP/PE/PS/PVC/HIPS-Br: 3: 3: 2: 1: 1) 的降解, 并得到无卤的液体产品, 这种无卤产品可用做燃料或炼油厂的原料。Miranda 等^[85]将 HDPE/LDPE/PP/PS 混合物在最后温度为 500℃ 和压力为 2Kpa 的条件下进行了真空降解。降解分成连续地两步 (360℃, 520℃) 以分别吸收 HCl, 在 520℃, 总氯的 99.55wt.% 转化为 HCl, 而在液体中仅为 4.00wt.%; 原料的 62.0wt.% 为蜡状物, 液体为 31.1 wt.%, 气体为 1.0 wt.%, 固体残渣为 1.2 wt.%. Tang 等人^[86]用氧化铝和氧化锌复合催化剂对含 PVC 二

元混合物进行脱氯和催化研究，发现这种复合固体催化剂同时具有了催化裂解和脱氯的效果。

1.3.4 今后的研究重点

综上所述，含氯废塑料在日常垃圾中更为常见，它事实上将是废塑料油化研究的主流，令人欣喜的是，尽管混入了 PVC，但对单一聚合物有效的降解催化剂似乎并没有因此而失效。因此，对含氯 MWP 的研究依旧有下述三大问题需要研究。

1. 继续发展有效的裂解催化剂，降低裂解温度，加快反应速率，以达到控制产品的碳原子分布为目的，提高产品的轻组分比例，并提高液体收率。
2. 继续寻找有效且稳定的固体吸附剂，以有效地降低产物中地氯元素。
3. 加工工艺的继续改善，降低成本，以期形成真正的产业。

本论文首先研究 PVC 对聚烯烃降解的影响，然后用 ZSM-5 催化剂和铁氧化物对其进行催化和脱氯反应，最后用自制的以氧化铝为载体的复合催化剂对含 PVC 混合塑料进行催化和脱氯反应。我们研究的目的是通过一系列的基础研究，寻找出新的脱氯剂和催化剂。

第二章 PVC 对聚烯烃热降解的影响

由于 PVC 塑料的广泛使用,废塑料中 PVC 的存在是不可避免的,因为 PVC 具有和聚烯烃不同的降解机理^[46],因此研究 PVC 对聚烯烃热降解的影响就成为含 PVC 混合聚烯烃降解的首要工作。在这方面,前人做了一些研究^[45,69,70]不过由于降解温度,降解反应器以及其它控制条件的不同,结论有所不同。聚烯烃降解研究的最终目的是为了在实际的生产中将废塑料降解为燃料油,降解反应速率和降解产品的性能是最优先考虑的因素。因此在研究 PVC 对聚烯烃降解的影响时,PVC 对聚烯烃热降解的速率和降解液体产物的碳原子数分布也是我们的主要关注点。

2.1 实验部分

2.1.1 实验原料及仪器

LDPE (DFDC-7050), 中原石化有限公司; PP (通用 1300), 北京燕山石化总公司; PS (QLXJIB), 兰州化学工业公司; PVC (SG-1), 西安化工厂, PVC 的理论氯含量为 56.80wt.%, 但由于含有添加剂, 其实际氯元素百分含量为 51.50wt.%。

参比电极: 217 型, 上海精密科学仪器有限公司雷磁仪器厂制造; 氯离子选择电极: PCL-1 型, 上海精密科学仪器有限公司雷磁仪器厂制造; 精密酸度计: PHS-3C 型, 上海理达仪器厂; 气相色谱: FULIYIQI-9790 型, 浙江温岭市福立分析仪器有限公司。

2.1.2 降解装置及流程

实验采用的样品为 PE(10g), PP(10g), PS(10g), PE/PVC (8g/2g), PP/PVC (8g/2g), PS/PVC(8g/2g)。聚烯烃样品的降解在常压于玻璃反应器中进行, 反应器为内直径 30mm, 长 160mm 的自制玻璃管。热降解时, 将样品放置于反应器中, 如图 2.1a,。催化裂解分为液相接触和气相接触。液相接触催化时 (LP), 将 0.2g 催化剂或 2 g 固体吸附剂和 10g 样品混合后一起降解, 或者将催化剂和固体吸附剂同置于液相, 见图 2.1b; 当气相接触催化时 (VP), 将 0.2g 催化剂或 2 g 固体吸附剂放在一块离反应器底部 12cm 高的不锈钢铁丝网上, 或者将催

化剂和固体吸附剂同置于气相，如图 2.1c。将催化剂 0.2g 和固体吸附剂 2g 分别置于液相或气相的装置同 2.1c。

实验开始时，用氮气除去反应体系中的氧气，然后反应器在电炉中以 10 °C/min 的速率升温至 120 °C，并在此温度下停留 30min 以除去催化剂、固体吸附剂及聚烯烃样品上吸附的水，停止通氮气后反应器以 10 °C/min 的速度升至降解反应温度。降解生成的在实验温度下可挥发的产物在高温下被蒸馏出来，常温下用水冷凝，最后进入带刻度接受管（量筒）得液体产品；不能用水冷凝的气体产品先用 100mL 氢氧化钠溶液（浓度为 0.1mol/L）吸收其中的氯化氢气体，再用煤油吸收气态烃类物质。反应器中大部分残渣为碳质残渣，有时也有蜡状高沸点物质。当 40min 内无液体产物生成时，反应结束。

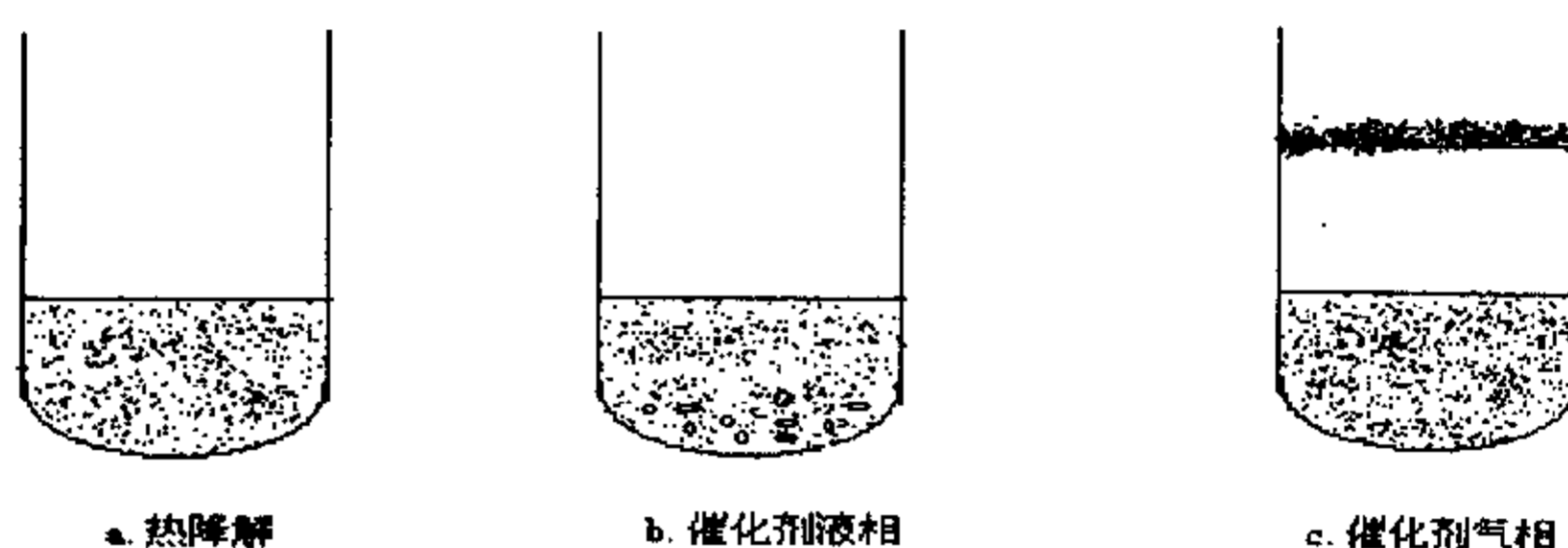


图 2.1 聚烯烃样品及催化剂的接触方式

2.1.3 降解产品分析

2.1.3.1 碳原子分布曲线（C-NP）的测定

聚烯烃裂解过程的化学变化十分复杂，一是反应复杂，裂解反应包括多种反应如脱氢断链，异构化，脱氢环化，脱烷基，聚合，缩合，焦化，生碳等反应；二是产物复杂，裂解产物的碳原子数分布范围非常广，裂解产物经鉴别出来的化合物多达数百种。据 Uemichi 报导^[87,88]，聚乙烯在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上裂解后液体产物，含有 58 种成分，聚丙烯热裂解后液体产物，含有 90 种成分，因此要全面定量地描绘这个系统非常困难。而对于 PS 热降解，主要是 PS 的解聚反应，生成苯乙烯单体，其它由无规裂解生成的较低组分有乙苯、甲苯、异丙苯和 α -甲基苯乙烯等。

我们采用最早由 Murata 等建立的方法^[89],即用气相色谱得出相当于正碳原子的碳原子分布曲线 C-NP(Carbon-normal Paraffin)。该曲线是烃类混合物以正烷烃(Normal Paraffin)为标准物,以单个组分的重量百分含量(纵坐标)和碳原子数(横坐标)作成的曲线,横坐标碳原子数也可近似代表相当于正烷烃沸点(bp)的沸点范围。根据正碳原子数及对应的组分含量,还可得出平均碳原子数(相当于正烷烃的平均碳原子数, Cnp)。轻组分或重组分是一个模糊的概念,但在实际中也经常使用。色谱条件如下:

柱类型: OV-1	进样量 (μl): 1.5
柱规格: 50m \times 0.2mm	检测器: FID
载气类型: Nitrogen	氢气 (mL/min): 30 (0.1 MPa)
载气流量 (mL/min): 0.08MPa	空气 (mL/min): 300(0.3 MPa)
进样器: 分流	温度 ($^{\circ}\text{C}$): 250
柱温: 程序升温	
第一阶初始温度 ($^{\circ}\text{C}$): 50, 初温保持时间 (min): 10, 终止温度 ($^{\circ}\text{C}$):	

50

第二阶初始温度 ($^{\circ}\text{C}$): 50, 升温速率 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$): 3, 终止温度 ($^{\circ}\text{C}$): 150, 终温保持时间 (min): 1

第三阶初始温度 ($^{\circ}\text{C}$): 150, 初温保持时间 (min): 1, 升温速率 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$): 3.5, 终止温度 ($^{\circ}\text{C}$): 220, 终温保持时间 (min): 120

2.1.3.2 氯元素的测定

氯元素的测定采用氯离子选择电极 (ISE), 经标定得出仪器的标准曲线方程 $Y = aX + b$ (a, b 为常数), 通过该标准曲线方程将 X (仪器的测定毫伏值) 转化为 Y ($\text{Lg}M$, M 为氯离子摩尔浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 从而得出氯浓度 M 。具体检测方法如下:

1. 将一定质量的液体产品(设为 m_1 g)用 $0.001\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$, $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KNO}_3$ 溶液 20mL 萃取, 取水层过滤后检测得毫伏值并转化为 M , 则液体中无机氯的浓度(ppm)为: $(M-0.00005149) \times 0.020 \times 35.4527 \times 10^6 / m_1$ 。
2. 称取少量在 1.中萃取后的液体产品(设为 m_2 g), 在装有 20mL 吸收液(同 1)的氧气瓶中燃烧, 过滤后检测得毫伏值并转化为 M , 则液体中有机氯浓度(ppm)

为： $(M-0.0002426) \times 0.020 \times 35.4527 \times 10^6 / m_2$ 。

3. 气体中的氯元素及氯化氢的检测：用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液 100mL，吸收尾气中的 HCl 气体，然后量取该吸收液 2.50mL，另外量取 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KNO_3 溶液 25ml，将此二溶液稀释于 250mL 容量瓶并定容，检测得毫伏值并转化为 M，则尾气中氯的质量为(g)： $(M-0.00005149) \times 10 \times 35.4527$ ；氯化氢的质量为(g)： $(M-0.00005149) \times 10 \times 36.461$ 。

2.2 结果与讨论

2.2.1 PE/PVC 混合物中 PVC 对 PE 热降解的影响

PE(8g)/PVC(2g)混合聚烯烃样品和 PE(10g)样品分别在常压于 420°C 进行热降解。表 2.1 是热降解产物的产率。在 PE 中混入 PVC 后，热降解液体产物的颜色加深，这可能是因为 PVC 的热降解产物中有生色团和助色团（芳香烃类物质和含氯化合物），它们混入 PE 降解的液体中，使得产品颜色红移。液体产物主要为线性多烯烃和烷烃^[90,91]，由表 2.1 可知，当 PE 中加入 PVC 后，液体产率从 71.73wt.% 降至 67.45wt.%，这可能是因为 PVC 热降解主要为碳质残渣和 HCl 气体，在该实验条件下收集不到液体产物，这可能也是 PE/PVC 气体产率较高的原因。

Table 2.1 Product Yields of The Degradation of PE/PVC(8:2) and PE

	Temp. ^a ($^\circ\text{C}$)	Product yield (wt.%)					Percent of \leq n-C ₁₂
		Liquid (L)	Gas (G) ^b	Residue (R)	d ^c (g/mL)	Cnp	
PE/PVC	420	67.45	22.42	10.13	0.76	12.5	47.20
PE	420	71.73	17.51	10.76	0.75	10.7	61.40

^adegradation temperature. ^bG=100-(L+R). ^cLiquid density.

图 2.2 为降解液体的体积累积曲线，该曲线是由收集到的液体产品体积 (mL) 对时间 (min) 作成的曲线，从达到降解温度时开始计时 (0min)，该曲线的斜率反映了降解速率的快慢。从图 2.2 可看出，在反应时间达到 200min 时，

纯 PE 热降解收集到的液体体积达到 6.2mL，但在加入 PVC 后，在同一时间，液体体积只有 3.8mL，反应速率减慢，总反应时间从 700min 延长至 840min。

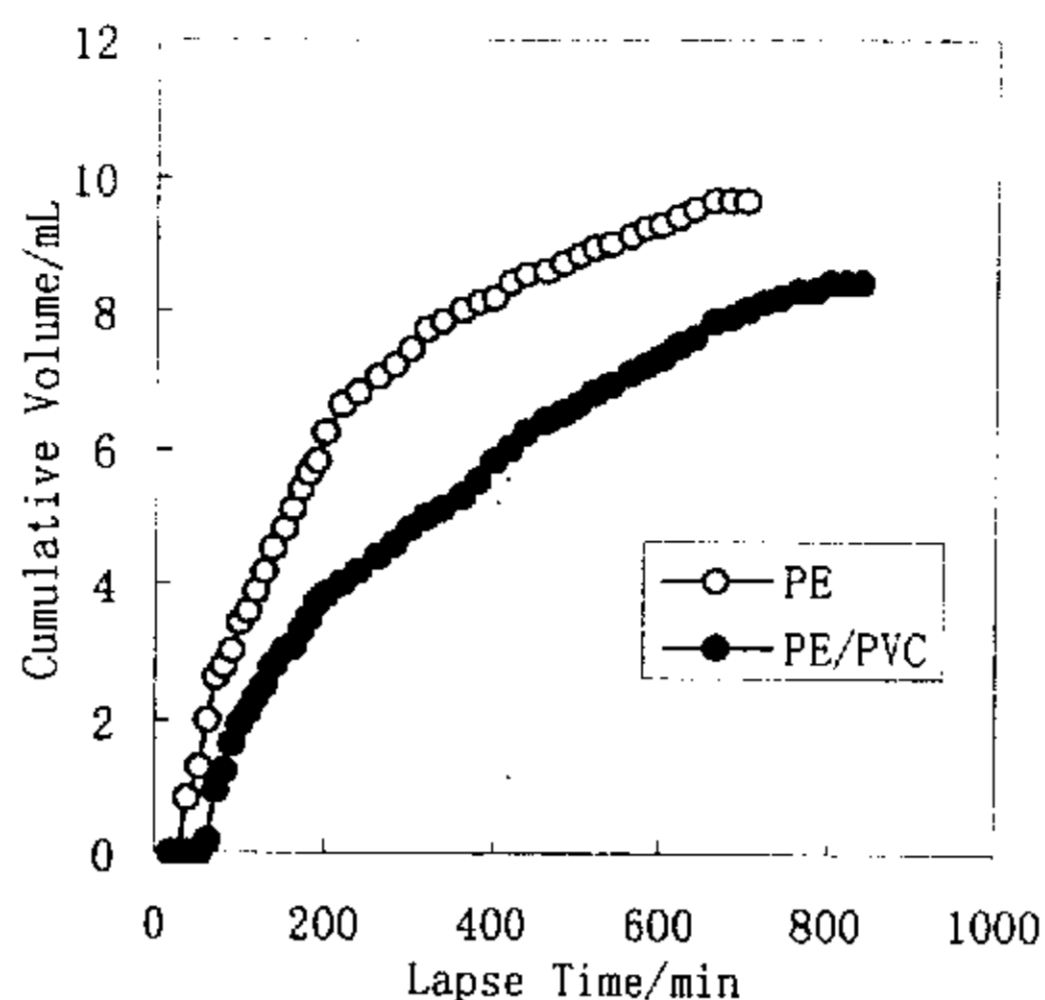


Figure 2.2 Cumulative volume of liquid products from thermal degradation of PE/PVC and PE at 420°C

图 2.3 为 PE 和 PE/PVC 热降解液体产品的碳原子数分布曲线，该曲线表明 PE/PVC 和 PE 的热降解明显不同。加入 PVC 后，碳原子分布变宽：PE 热降解液体产品主要分布在 $n-C_4$ — $n-C_{20}$ 之间，而 PE/PVC 则分布于 $n-C_4$ — $n-C_{25}$ 之间，在 $n-C_{11}$ 组分以前，PE 热降解液体组分明显的高于 PE/PVC，在 $n-C_{11}$ 组分以后，则是 PE/PVC 热降解液体组分明显的高于 PE。从表 2.1 可知，加入 PVC 后， $n-C_{12}$ (相当于正烷烃沸点 216.3°C) 以下组分的百分含量 (Percent of $\leq n-C_{12}$) 由 61.40wt.% 降为 47.20wt.%。因此由于 PVC 的加入，使液体中重组分增加而轻组分减少，因而平均碳原子数从 10.7 增加至 12.5。

同时由于加入了 2g PVC，相当于在体系中加入 1.03g 氯元素。表 2.2 为含 PVC 聚烯烃热降解产物中氯元素的分布。对 PE/PVC 而言可以看到，大部分的氯 (95.89wt.%) 以氯化氢的形式放出，残渣中氯也很少 (0.16wt.%)，但液体中氯达到 3.95wt.%，包括无机氯 (浓度为 2500ppm) 和有机氯 (浓度为 3600ppm)。无机氯为氯化氢，由 PVC 在热降解过程中产生并分散到液体产物中。

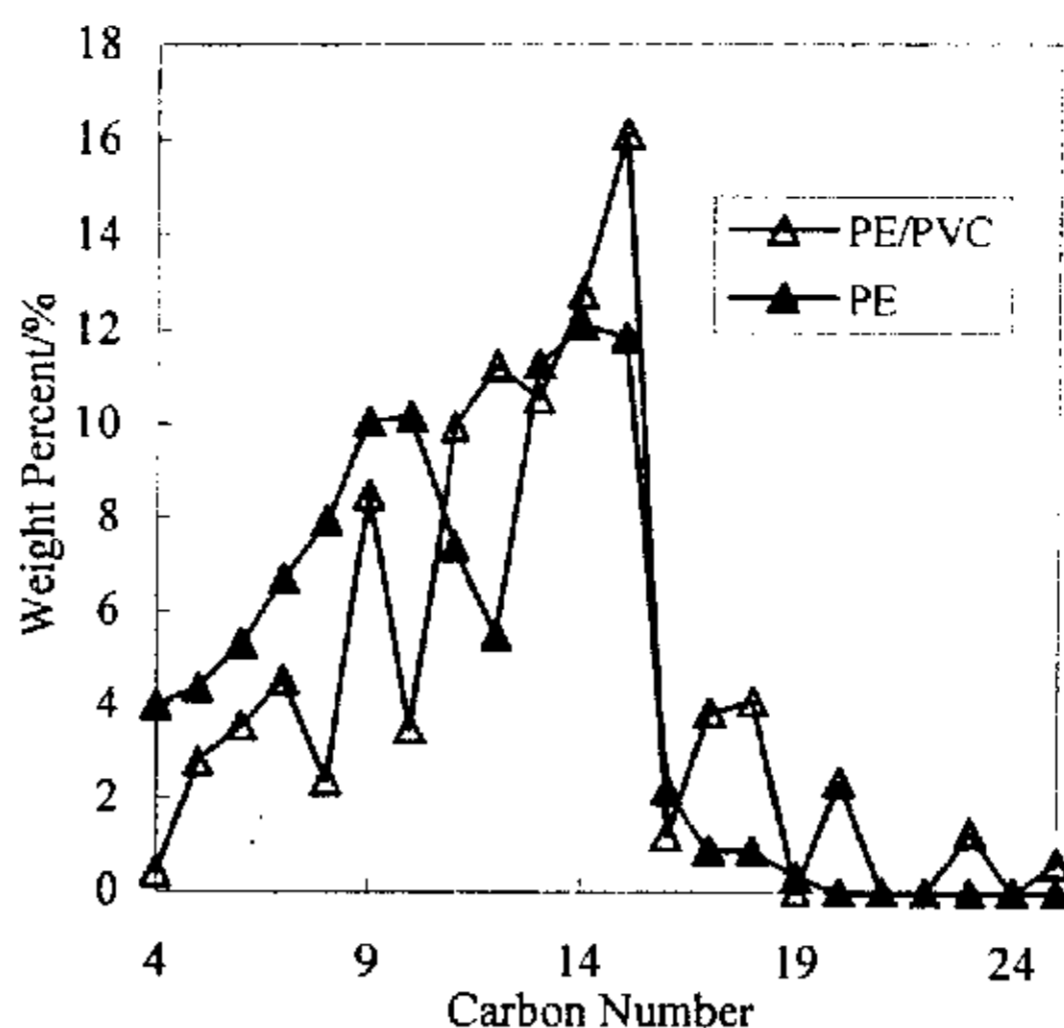


Figure 2.3 C-NP gram of liquid product from degradation of PE/PVC and PE at 420°C

Table 2.2 Distribution of Cl in the Products Obtained from the Degradation of PVC Mixed Polyolefins into Fuel Oil

temp. ^a (°C)	Cl distribution (wt.%)				Cl content in oil (ppm)			
	Liquid(L)		gas(G)	Residue ^b	org.	inorg.	Total	
	Inorg	org.	inorg.	Total				
PE/PVC	420	1.59	2.36	95.89	0.16	3600	2500	6100
PP/PVC	380	2.13	9.52	88.24	0.11	13500	3000	16500
PS/PVC	360	1.82	4.58	91.75	1.85	7800	3100	10900

^adegradation temperature. ^bResidu= 100 - (L+G)

如果有机氯仅仅是由 PVC 降解产生，则只要加入 PVC 的量相同，那么对于 PE/PVC，PP/PVC 和 PS/PVC 这三种混合聚烯烃热降解的液体产物中的氯元素含量应该相同。由表 2.2 可知，尽管加入相同量的 PVC (2g)，三种混合聚烯烃热降解液体产物中的氯元素含量及液体有机氯浓度各不相同。因此有机氯不可能仅仅由 PVC 降解产生，我们认为绝大部分有机氯是由聚烯烃降解产物在高温下和 PVC 降解的 HCl 气体反应而得。由于 PP 和 PS 降解得到的液体产品含

有更多得三级碳原子，而 PE 降解的液体产品主要为线性多烯烃和烷烃^[90]，因此相对而言液体有机氯含量要低得多。

2.2.2 PP/PVC 混合物中 PVC 对 PP 热降解的影响

PP(8g)/PVC(2g)混合样品和 PP(10g)样品分别在常压于 380℃ 下进行热降解。相比 PP 热降解的液体产物，颜色同样加深，这也可能是因为 PVC 的降解产物中的芳香烃类物质和含氯物质使的产品的生色团增加，并同时引起共轭的增加，它们混入 PP 热降解的液体产物中，使得产品红移。降解液体产品主要为支链烯烃和烷烃^[90]，表 2.3 是热降解产物的产率。由表可知，当 PP 中加入了 PVC 后，液体产率从 81.41wt.% 下降为 72.68wt.%，同时 PP/PVC 气体产率从 8.49wt.% 增加至 18.77wt.%。同时液体产品的密度由 0.78g/mL 降低为 0.75g/mL。

Table 2.3 Yield of The Products of Degradation of PP/PVC(8:2) and PP at 380℃

	Temp. ^a (°C)	Product yield (wt.%)					Percent of ≤ n-C ₁₂
		Liquid (L)	Gas (G) ^b	Residue (R)	d ^c (g/mL)	Cnp	
PP/PVC	380	72.68	18.77	8.55	0.78	10.4	72.92
PP	380	81.41	8.49	10.10	0.75	11.5	56.07

^adegradation temperature. ^bG=100-(L+R).^cLiquid density.

图 2.4 为 PP 和 PP/PVC 热降解液体产物的累计体积曲线，由图可见，加入 PVC 后，反应速率降低，反应时间从 660min 延长至 880min，在反应时间到达 200min 时，PP 热降解液体体积已达 6.2mL，而在同一时间，PP/PVC 仅达到 3.8mL。

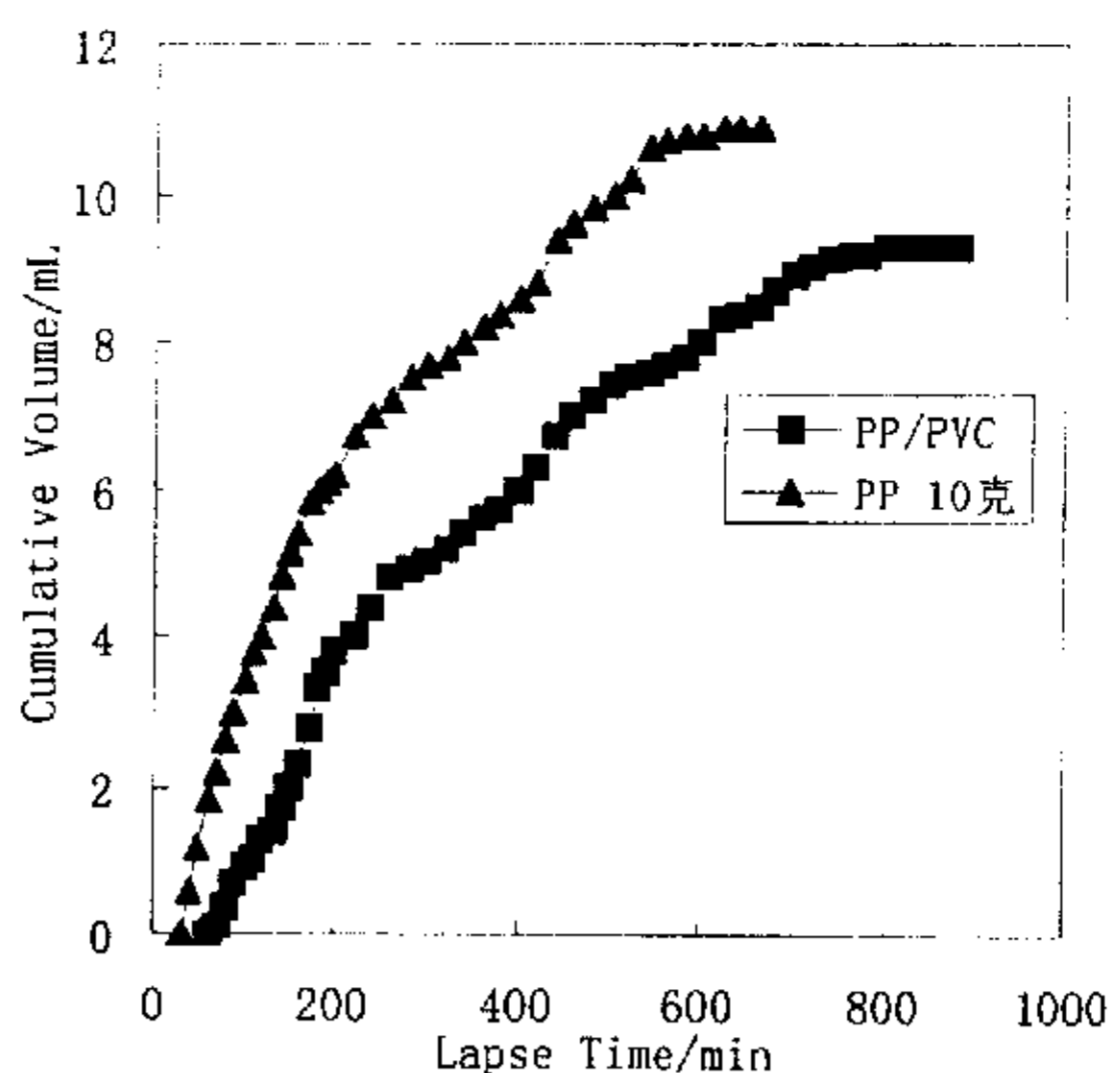


Figure 2.4 Cumulative volume of liquid products from thermal degradation of PP/PVC and PP at 380°C

图 2.5 是 PP/PVC 热降解液体产品的碳原子数分布曲线。PP/PVC 热降解的液体产物也主要分布在 $n\text{-C}_4\text{-}n\text{-C}_{20}$ 之间, $n\text{-C}_8$ 、 $n\text{-C}_{10}$ 、 $n\text{-C}_{13}$ 、 $n\text{-C}_{15}$ 组分都有较高的峰, $n\text{-C}_{12}$ 以下组分含量为 72.92wt.%; 与此不同, PP 热降解的液体产物主要分布在 $n\text{-C}_4\text{-}n\text{-C}_{24}$, $n\text{-C}_{11}$ 组分的含量较高, 而 $n\text{-C}_{10}$ 组分的含量低于 5wt.%, $n\text{-C}_{12}$ 以下组分含量比 PP/PVC 低 16.85wt.%; $n\text{-C}_7$ (相当于正烷烃沸点 98.4°C) 以下组分含量, PP/PVC 比 PP 多 9.09wt.%; 另外, 与 PP 热降解相比, PP/PVC 在 $n\text{-C}_{13}$ 、 $n\text{-C}_{14}$ 、 $n\text{-C}_{18}$ 、 $n\text{-C}_{20}$ 高沸点组分含量减少。我们认为, 可能是 PVC 降解产生的自由基促进了 PP 的深度裂解, 少量的 PVC 对 PP 高分子链的剪断起到一种催化剂的作用, 从而使轻组分含量增加, 因而平均碳原子数也从 11.5 降至 10.4。

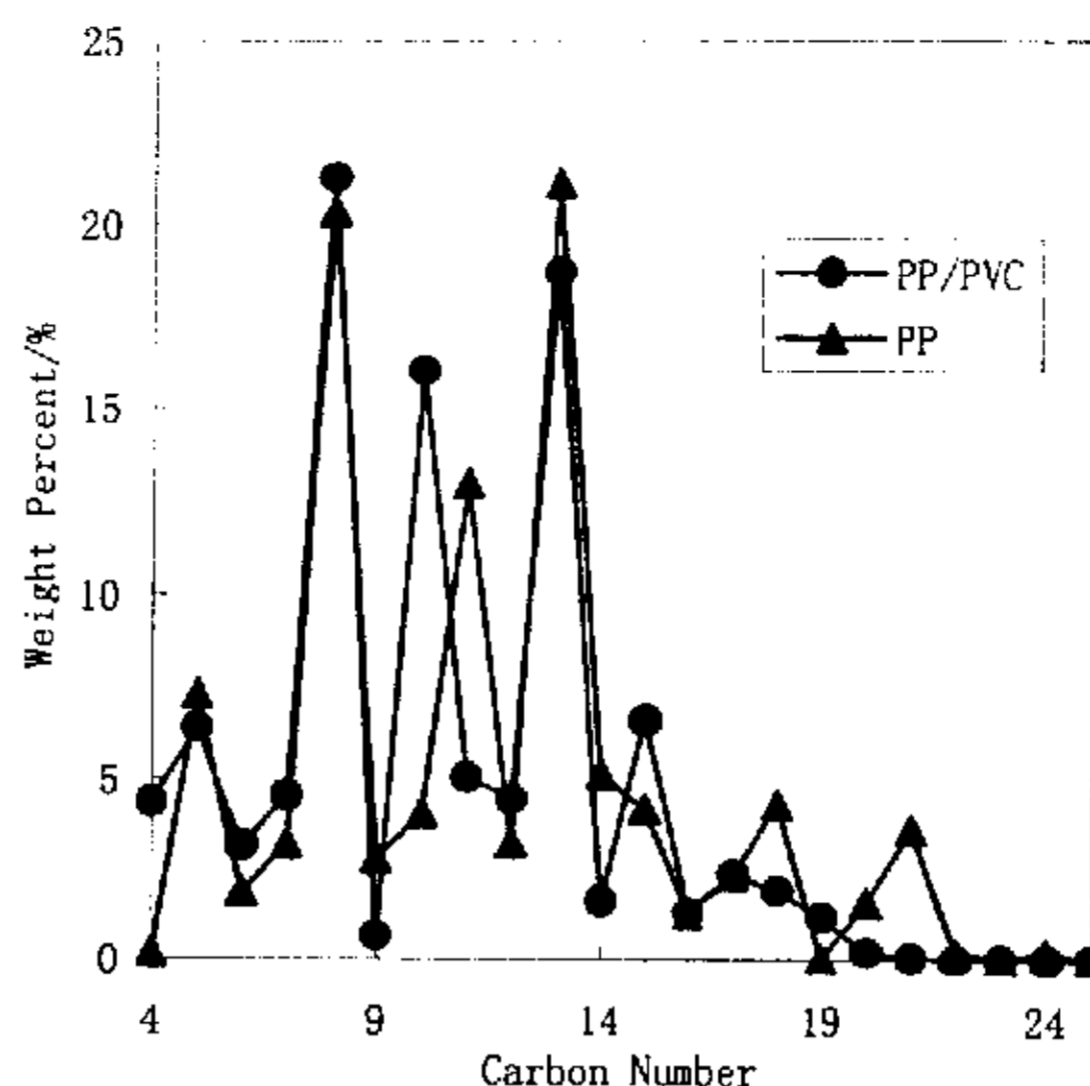


Figure 2.5 C-NP gram of liquid products from thermal degradation of PP/PVC and PP at 380°C

由表 2.2, 在降解液体产品中, PP/PVC 中大部分的氯 (占到总氯的 88.24wt.%) 以 HCl 的形式放出, 残渣中氯很少(只占总氯的 0.11wt.%), 但液体中氯达到总氯的 11.65wt.%, 浓度分别为 3000ppm(无机氯)和 13500ppm(有机氯)。在三种热降解体系中, 无论是液体氯占总氯的比例, 还是液体有机氯的浓度, PP/PVC 都为最高。聚丙烯的结构单元可写为 $[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$, 聚乙烯的结构单元为 $[-CH_2-CH_2-]_n$, 热降解的机理为高温下的自由基历程, 在大分子链的薄弱点上最先引发, 相对而言, PP 裂解产生三级碳自由基的几率高于 PE, 并且三级碳自由基的稳定性高于二级碳自由基, 所以三级碳自由基和 HCl 反应的几率大于二级碳自由基, 结果生成的有机氯化物就更多。这可能就是 PP/PVC 热降解液体产物的有机氯浓度远高于 PE/PVC 的原因。

2.2.3 PS/PVC 混合物中 PVC 对 PS 热降解的影响

PS(8g)/PVC(2g)混合样品和 PS(10g)样品分别在 360°C 和常压下进行热降解。对 PS/PVC, 热降解液体产物颜色相比 PS 的没有多大变化, 这可能是因为 PS 热降解的主要产物苯乙烯为一个共轭体系, 颜色本身很深, 为橙黄色, PVC 热降解产物对其影响很小。表 2.4 为热降解产物的液体、气体的产率, 在三种

聚烯烃混合样品中, PS/PVC 热降解的液体产率最低, 仅为 60.52wt.% (PE/PVC 为 67.45wt.%(Table2.1), PP/PVC 最高, 为 72.68wt.%(Table2.3)), 而残渣量最高, 达到 19.32wt.%. 从表 2.4 可知, 在 PS 中加入 PVC 后, 使液体产率从 75.65wt.% 降至 60.52wt.%, 同时残渣量也从 7.27wt.% 增至 19.32wt.%, 气体产率有所增加可能是因为其中含有大量的氯化氢。

Table 2.4 Yield of the Products of Degradation of PS/PVC(8:2) and PS at 360°C

	Temp ^a (°C)	Product yield (wt.%)					Percent of ≤ n-C12
		Liquid (L)	Gas (G) ^b	Residue (R)	d ^c (g/mL)	Cnp	
PS/PVC	360	60.52	20.12	19.32	0.89	8.5	96.95
PS	360	75.65	17.08	7.27	0.89	9.1	87.14

^adegradation temperature. ^bG=100-(L+R). ^cLiquid density.

图 2.6 为 PS/PVC 和 PS 的热降解液体体积累积曲线。由图可知, PS/PVC 混合物的热降解速率远低于 PS 的热降解速率: 在反应时间达到 200min 时, PS/PVC 热降解液体体积只有 5.0 mL, 而 PS 热降解已有 7.5mL; 加入 PVC 后, 反应时间从 520min 降至 480min。

图 2.7 为 PS 和 PS/PVC 热降解液体的碳原子分布曲线。由图可知, PS 热裂解液体产品中 n-C₈ 组分含量最高, 主要是苯乙烯单体 (含量为 82.11wt.%), 另外, n-C₉ 组分为异丙苯和 α-甲基苯乙烯 (2.25wt.%), n-C₇ 组分为甲苯 (2.78wt.%)。加入 PVC 后, 降解产物有明显的变化。液体产物中增加了 n-C₆ 组分(苯), 其含量为 0.18wt.%, n-C₇ 甲苯组分含量从 2.78wt.% 增加至 10.57wt.%, 而 n-C₈ 苯乙烯组分却大幅度降低, 从 82.11wt.% 降低至 68.06wt.%. 实验结果表明, PS 中加入 PVC 后, 在液体产物中增加了苯, 甲苯的含量大量增加, 而苯乙烯单体的含量降低, 同时 n-C₁₇ 高沸点组分含量从 11.25wt.% 降低至 0.63wt.%, 结果是 n-C₁₂ 以下组分含量从 96.95wt.% 降至 87.14wt.%, 平均碳原子数从 9.1 降至 8.5。我们认为, PVC 的存在使得体系中很容易生成 Cl· 自由基, 促进了 PS 的深度裂解, 从而使 PS 热降解液体产物的轻组分含量增加而重组分含量减

少。但是由于聚苯乙烯裂解生成的苯乙烯单体是重要的化工原料，它含量的减少对单体的回收是不利的。

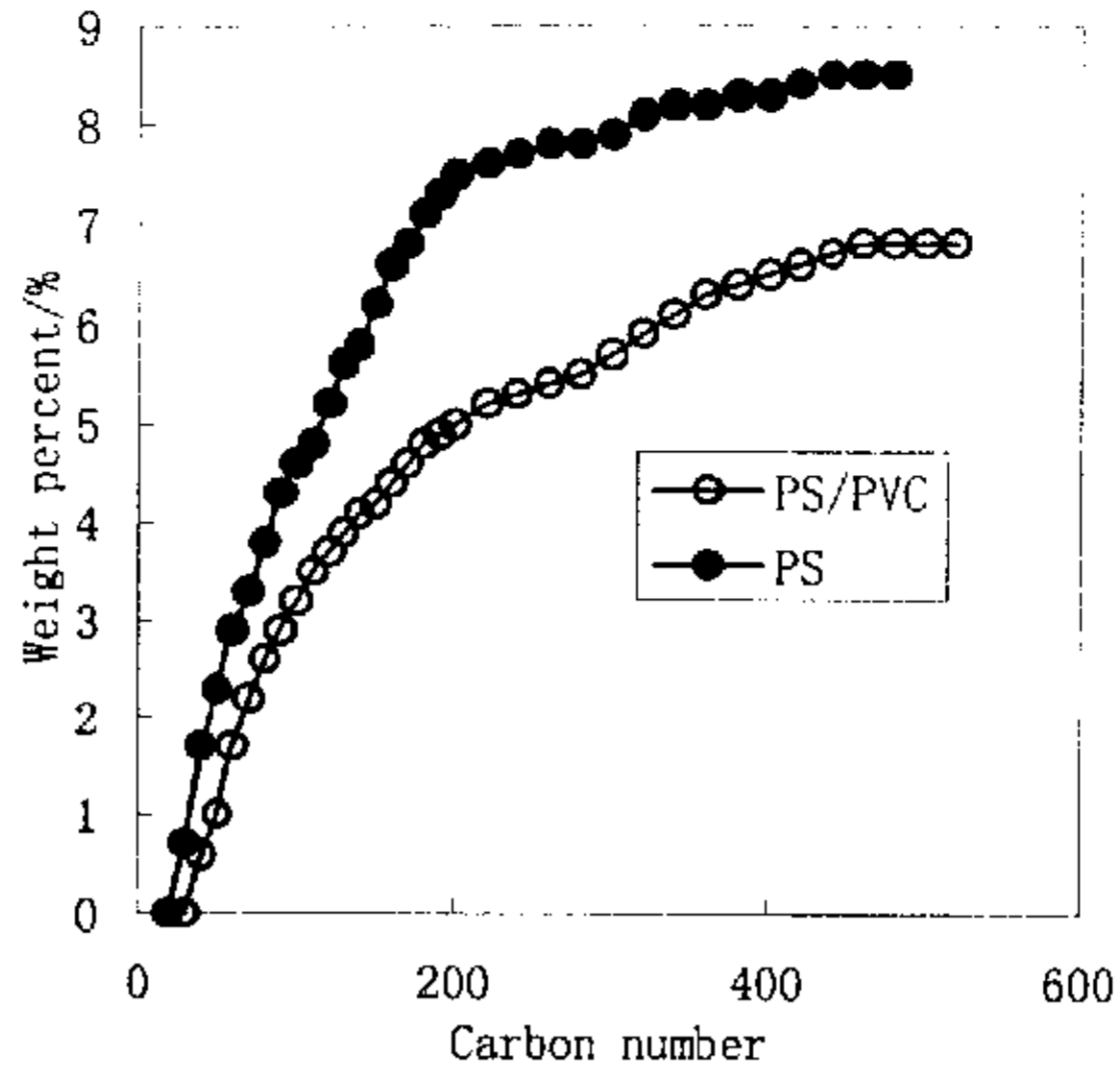


Figure 2.6 Cumulative volume of liquid products from thermal degradation of PS/PVC and PS at 360°C

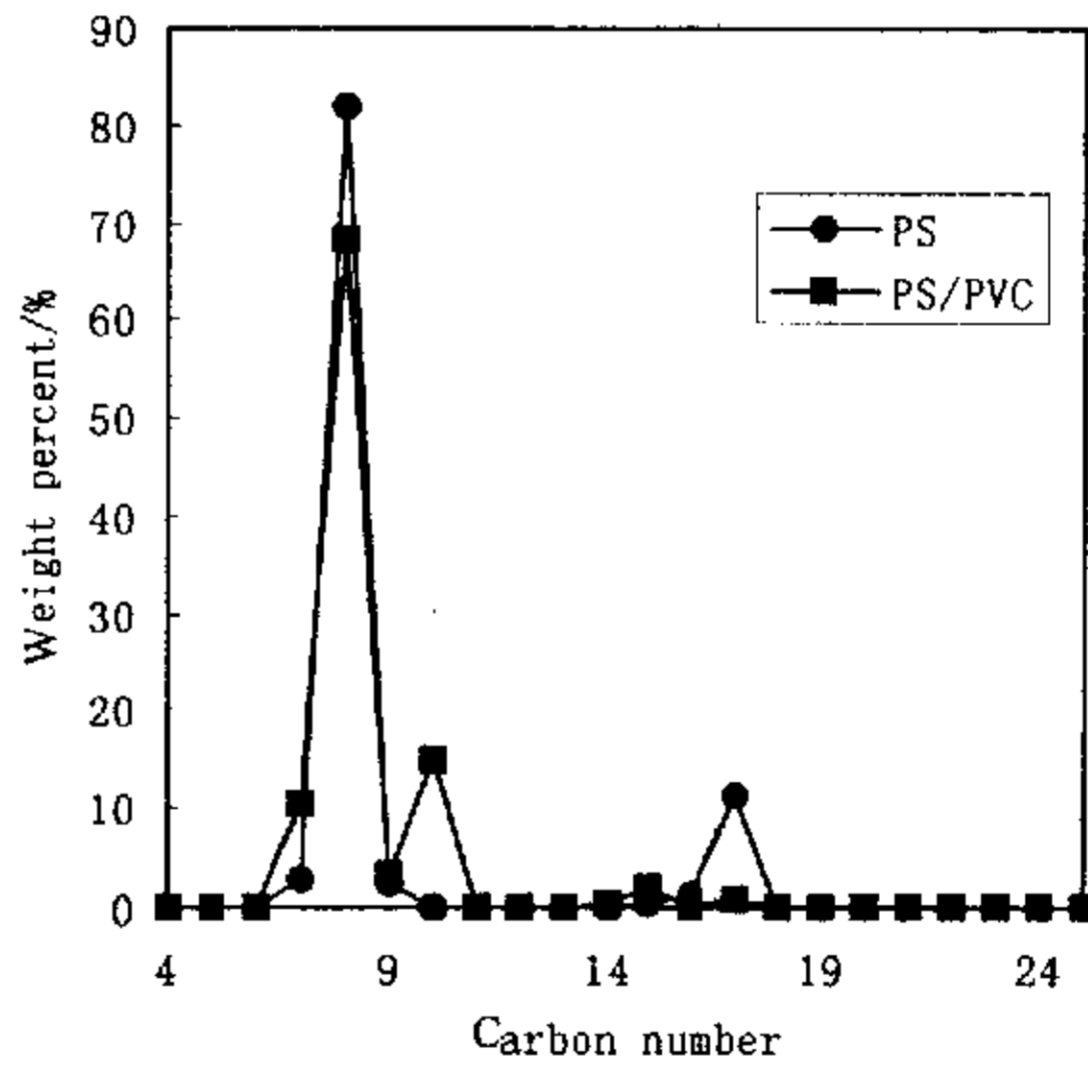


Figure 2.7 C-NP gram of liquid products from degradation of PS/PVC and PS at 360°C

由表 2.2，对 PS/PVC 热降解，总氯的 91.75wt.%以氯化氢的形式放出，虽

然液体产物中的氯仅占总氯的 4.58wt.%, 但液体氯浓度依然达到 10900ppm, 其中有机氯为 7800ppm, 远高于 PE/PVC, 同样可能是因为 PS 降解中生成的三级碳自由基的稳定性较高。至于 PS/PVC 热降解的有机氯浓度低于 PP/PVC, 这可能同 PS/PVC 的热降解速率 (发应时间为 520min) 远高于 PP/PVC (反应时间为 880min) 有关。

2.3 小结

与聚烯烃的热降解相比, 在聚烯烃中混入 PVC 后, 产率均有所降低, 这可能是因为 PVC 在该实验条件下收集不到液体, 同时降解速率减慢, 反应时间延长。与聚烯烃的降解相比, 对 PE/PVC 和 PP/PVC, 液体产物颜色加深; PP/PVC 和 PS/PVC 降解液体产物中的轻组分含量增加, 同时使平均碳原子数降低; 但 PE/PVC 降解液体平均碳原子数增加, 轻组分含量降低。

第三章 用 ZSM-5 分子筛和铁氧化物对含 PVC 混合聚烯烃进行催化降解及脱氯研究

作为一种在石油炼制工业中广泛应用的裂化催化剂, ZSM-5 催化剂对重油的裂解得到了广泛的研究^[92], 它对聚烯烃降解的催化效果也有许多报道, 作为一种固体酸性催化剂, 它对 PE 和 PP 的降解有较强的催化效果 (见 1.3.2)。但是以往的研究大部分都是针对单一的聚合物品种, 对含 PVC 的混合聚烯烃的催化研究较少^[90,91]。我们采用 ZSM-5 催化剂研究的目的是为了考查这种催化剂对含 PVC 混合聚烯烃是否依然具有良好的催化效果, 这在实际生产中是很重要的。在前人的研究中, 采用了许多的金属氧化物对 PVC 进行脱氯研究, Shiraga 和 Uddin 等人采用硅铝催化剂和铁氧化物对含氯聚合物进行了研究^[90,91], 同时对它的复合催化剂如 Fe-C^[80]和 FeCl₂ / SiO₂ 催化体系^[83]对含氯混合聚烯烃的降解的脱氯效果加以了研究。在本论文中, 我们采用铁氧化物作为脱氯固体吸附剂对含 PVC 混合聚烯烃进行脱氯研究。

3.1 实验部分

实验采用的催化剂为 Na 型沸石分子筛 (Si/Al = 29.7), 平均孔径为 0.53nm, BET 表面积为 333.6 g/m², 由齐鲁石化公司提供。ZSM-5 沸石分子筛具有独特的孔道结构。它具有两组相互交叉的通道, 一组走向平行于单胞的 a 轴, 呈“Z”字形, 具有近似于圆形的开口, 其尺寸为 0.54×0.56nm; 另一组走向平行于 b 轴, 是直通道, 但为椭圆开口, 其尺寸为 0.51×0.56nm。平均微孔直径为 0.52-0.53nm。实验所用固体脱氯吸附剂为: α-FeOOH, Fe₃O₄, 工业级, 成都永协油漆化工公司; Fe₂O₃, 分析纯, 沈阳试剂厂。实验方法同 2.1。

3.2 结果与讨论

3.2.1 ZSM-5 型分子筛催化剂对含 PVC 混合聚烯烃降解的催化效果

在本小节中, 我们考查了 ZSM-5 分子筛对二元混合聚烯烃 PP (8g) /PVC (2g)、PE (8g) /PVC (2g) 降解的催化效果。

PP (8g) /PVC (2g) 的催化降解在 0.2g ZSM-5 催化剂存在下进行, 降解温度为 380℃。表 3.1 是降解液体产品的产率及产品的一些表征, 由表可见, 在

加入催化剂后，产生较多的气体，气体产率从无催化剂时的 18.77wt.%增加至 24.60wt.% (LP) 和 27.54 (VP)，液体密度从 0.78g/mL 降至 0.75g/mL，但液体产率也从 72.68wt.%下降为 64.26wt.% (LP) 和 61.90wt.% (VP)。

Table 3.1 Yield of the Products of Thermal and Catalytic Degradation of PP/PVC at 380 °C

Temp ^a (°C)	Product yield (wt.%)					Cnp	Percent of ≤ n-C ₁₂
	Liquid (L)	Gas (G) ^b	Residue (R)	d ^c (g/mL)			
No cata.	380	72.68	18.77	8.55	0.78	10.4	72.92
ZSM-5 LP	380	64.26	24.60	11.14	0.75	8.6	84.94
ZSM-5 VP	380	61.90	27.54	10.56	0.75	8.4	81.02

^adegradation temperature. ^bG=100-(L+R). ^cLiquid density.

图 3.1 和 3.2 分别为 PP/PVC 降解液体产品的体积累积曲线和碳原子

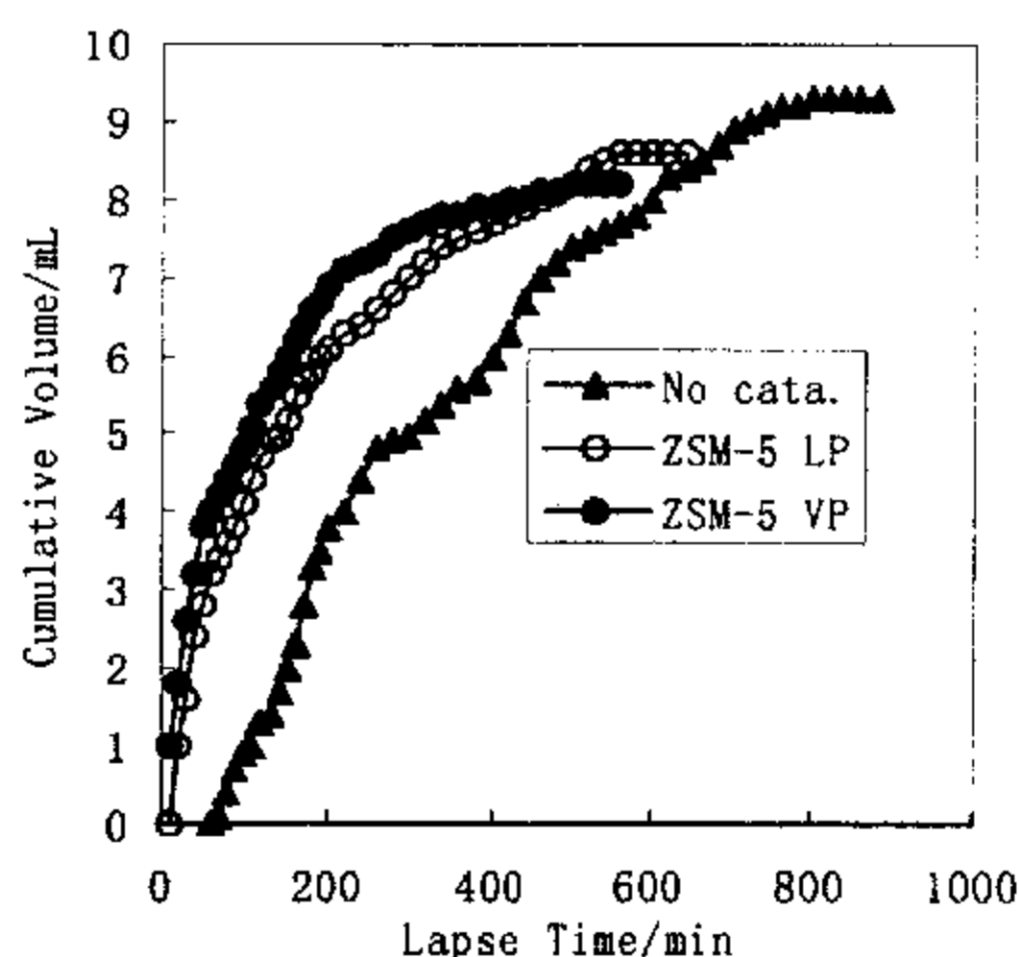


Figure 3.1 Cumulative volume of liquid products from thermal degradation and catalytic degradation of PP/PVC by using ZSM-5 catalyst at 380 °C

分布曲线。由图 3.1 和 3.2 可知 ZSM-5 催化剂对 PP/PVC 降解有较强的催化效果。加入催化剂后，无论是液相催化还是气相催化，都使反应速率提高，在反

应时间达到 200min 时,无催化剂的降解液体体积仅为 3.8 mL,而在液相催化,体积达到 6.1 mL,总反应时间从无催化剂时的 880min 缩短为 640min;对于气相催化,速率更快,在达到 200min 时体积达到 6.9 mL,反应时间缩短为 560min。

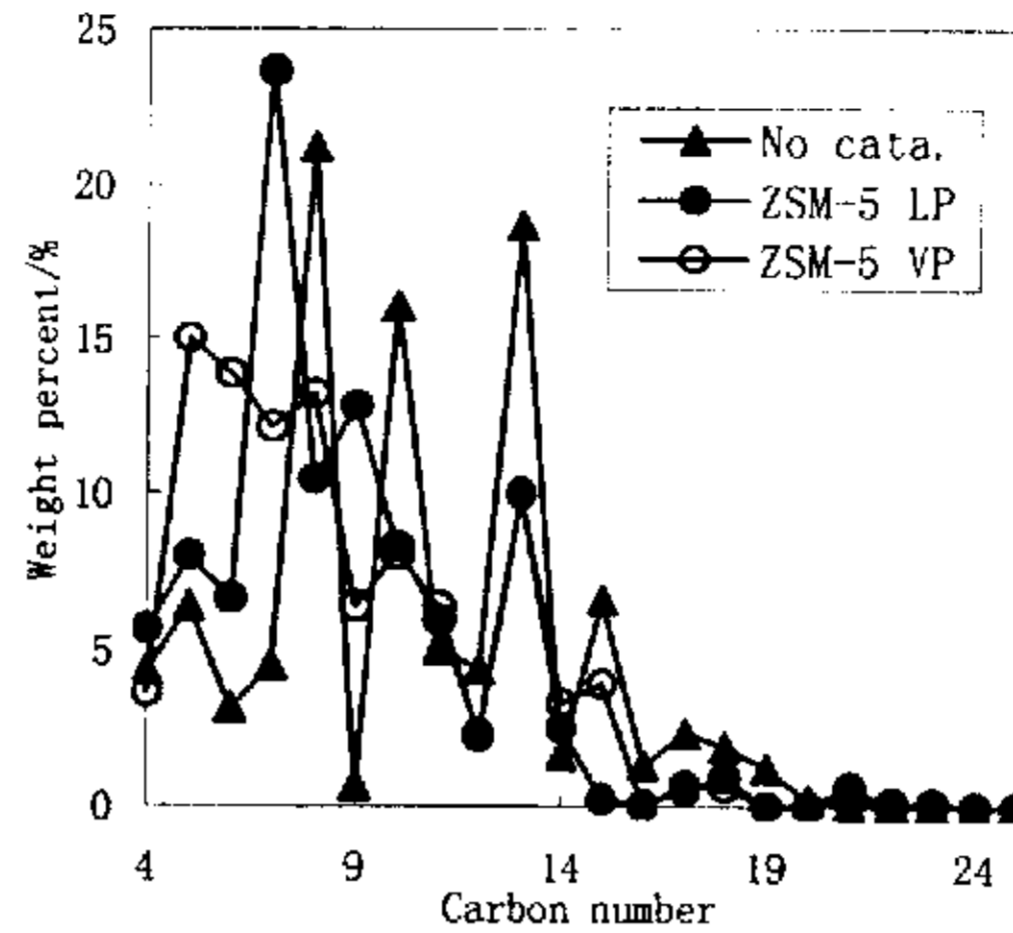


Figure 3.2 C-NP gram of liquid products from thermal and catalytic degradation of PP/PVC using ZSM-5 catalyst at 380°C

从碳原子分布可以看出,降解反应在催化剂作用下发生了明显变化:对液相催化,在 n-C₄、n-C₅、n-C₆、n-C₇ 和 n-C₉ 的组分都高于无催化剂时的降解;n-C₇ 以下组分的含量高达 44.04wt.%,比无催化剂时多 25.53wt.%,n-C₁₂ 以下轻组分的含量比无催化剂时高 12.02wt.%.轻组分含量降低,从而使平均碳原子数从 10.4 降至 8.6。对于气相催化,在 n-C₅、n-C₆、n-C₇ 和 n-C₉ 的组分都远高于无催化剂时,而 n-C₁₅ 以后的高沸点组分低于无催化剂时,轻组分含量大量增加,n-C₇ 以下组分比无催化剂时多 26.13wt.%,因而平均碳原子数从 10.4 降至 8.4。

对于 PE/PVC 降解,ZSM-5 同样具有较强的催化效果,表 3.2 是在 ZSM-5 催化剂存在下 PE/PVC 降解产品的收率及平均碳原子数。由表可知平均碳原子数从无催化剂时的 12.5 降至 9.2,n-C₁₂ 以下轻组分的含量从 47.20wt.%增加至 79.71wt.%。

Table 3.2 Yield of the Products of Thermal and Catalytic Degradation of PE/PVC at 420°C

	Temp ^a (°C)	Product yield (wt.%)				d ^c (g/mL)	Cnp	Percent of ≤ n-C ₁₂
		Liquid (L)	Gas (G) ^b	Residue (R)				
No cata.	420	67.45	22.42	10.13	0.76	12.5	47.20	
ZSM-5 LP	420	60.08	23.21	15.99	0.75	9.2	79.71	

^adegradation temperature. ^bG=100-(L+R). ^cLiquid density.

3.2.2 α-FeOOH 对 PP/PVC 降解体系的影响

将 α-FeOOH 2g 作为脱氯固体吸附剂加入到 PP/PVC = 8/2 (10g)的降解体系中，降解温度为 380°C，在催化剂降解时，则再加入 0.2 g ZSM-5 分子筛作为催化剂。降解液体产品产率见表 3.3。

Table 3.3 Thermal Degradation of PP/PVC into Fuel Oil Using α-FeOOH as Sorbent

Catalyst	Contact mode	Degradation yield (wt.%)			d ^c (g/mL)	Cnp	Percent of ≤ n-C ₁₂
		Liquid (L)	Gas(G) ^a [HC ^b /HCl]	Residue (R)			
	No cata.	72.68	18.77[50.01/49.99]	8.55	0.78	10.4	72.92
ZSM-5	LP	64.26	24.60[70.61/29.39]	11.14	0.75	8.6	84.94
FeOOH	LP	71.82	19.67[96.94/3.06]	8.51	0.78	9.6	78.95
ZSM-5	LP	58.96	17.90[89.43/10.57]	23.14	0.76	9.1	77.48
FeOOH	VP	67.48	20.00[96.53/3.47]	12.52	0.77	9.8	76.63
ZSM-5	VP	61.90	27.54[69.10/30.90]	10.56	0.75	8.4	81.02
ZSM-5	VP	70.74	24.50[98.89/1.11]	4.76	0.77	9.4	74.82
FeOOH	LP	62.53	21.11[92.08/7.92]	16.36	0.75	9.0	79.35
ZSM-5	VP						

^aG=100-(L+R). ^bgaseous hydrocarbon. ^cLiquid density. FeOOH = α-FeOOH

图 3.3 为在 α -FeOOH 作用下 PP/PVC 降解液体产品的碳原子数分布曲线。将 2g α -FeOOH 加入体系中，从图 3.3 和表 3.3 可知，相比无催化剂时，平均碳原子数有所降低，即从 10.4 降至 9.6 (LP) 和 9.8 (VP)，但这种降低远比不上 ZSM-5 催化剂对平均碳原子数的降低。从碳原子数分布来看，虽然也有一些变化，但特征的 n -C₈、 n -C₁₃ 和 n -C₁₅ 等组分没发生太大的变化。Yanik 认为各种无机物杂质都多少有些促进聚合物降解的作用^[81]，所以平均碳原子数降低一点并不能说明其有催化作用。

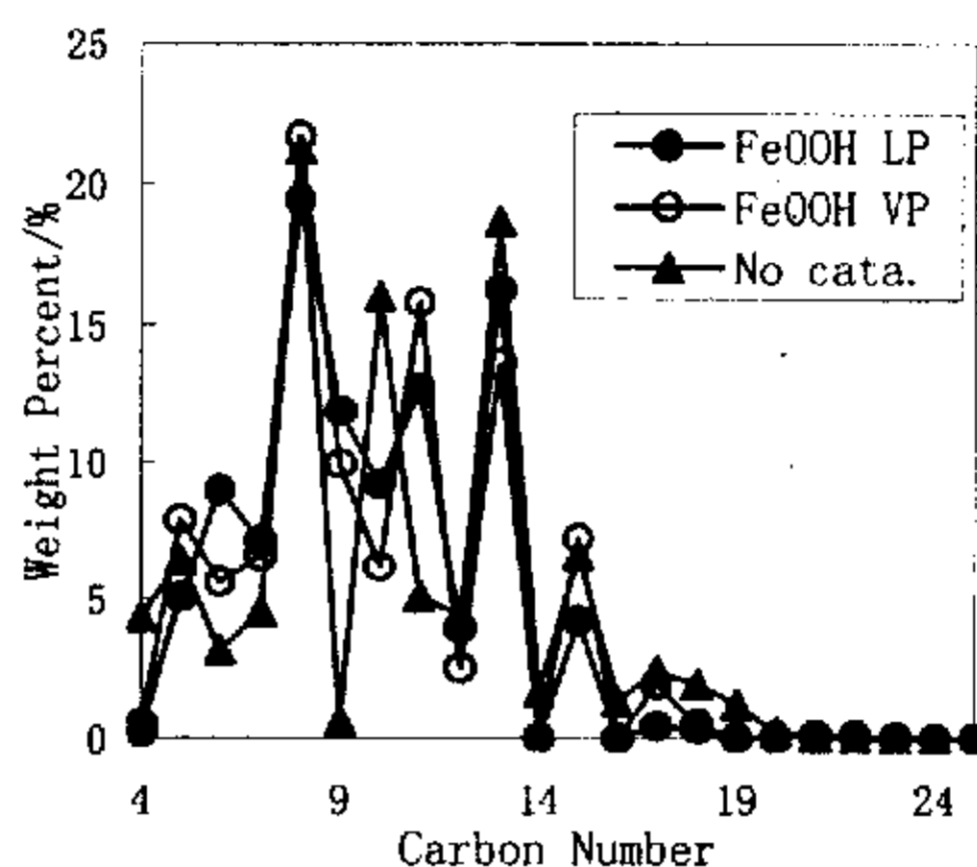


Figure 3.3 C-NP gram of liquid products from degradation of PP/PVC at 380°C using α -FeOOH as sorbent

由表 3.3 可知，加入 α -FeOOH 后，ZSM-5 催化剂对混合聚烯烃的催化效果减弱：液相接触时， n -C₁₂ 以下组分从 ZSM-5 催化时的 84.94wt.% 降为 77.48wt.%，平均碳原子数从 8.6 降为 9.1。

图 3.4 是在 ZSM-5 和 α -FeOOH 同时存在时 PP/PVC 降解液体产物的碳原子数分布曲线。气相接触时， n -C₁₂ 以下组分从 81.02wt.% 降为 74.82wt.%，平均碳原子数从 8.4 降为 9.4。从图 3.4 可以看出，在 ZSM-5 和 α -FeOOH 同时存在时， n -C₇ 以下轻组分含量也有所增加，但总的来说，效果比不上单独加 ZSM-5 催化剂的效果，似乎 α -FeOOH 对 ZSM-5 催化剂的催化降解效果略有抑制。这种现象我们认为，ZSM-5 催化剂是一种酸性催化剂，所以即使在有 PVC 放出

的氯化氢气体存在时，也不能影响它的催化效果，但在和显碱性的 α -FeOOH 混合时，则对这种酸性催化剂的活性有较大的影响。为证实这种解释，我们在实验中将酸性 ZSM-5 催化剂和碱性的 α -FeOOH 分别置于气相和液相，虽然还是比不上单独加 ZSM-5 催化剂的效果，但相比 ZSM-5 和 α -FeOOH 混合共置于气相或液相催化时，ZSM-5 催化剂催化活性的降低有所减小：平均碳原子数为 9.0， n -C₁₂ 以下的轻组分含量为 79.35wt.%。

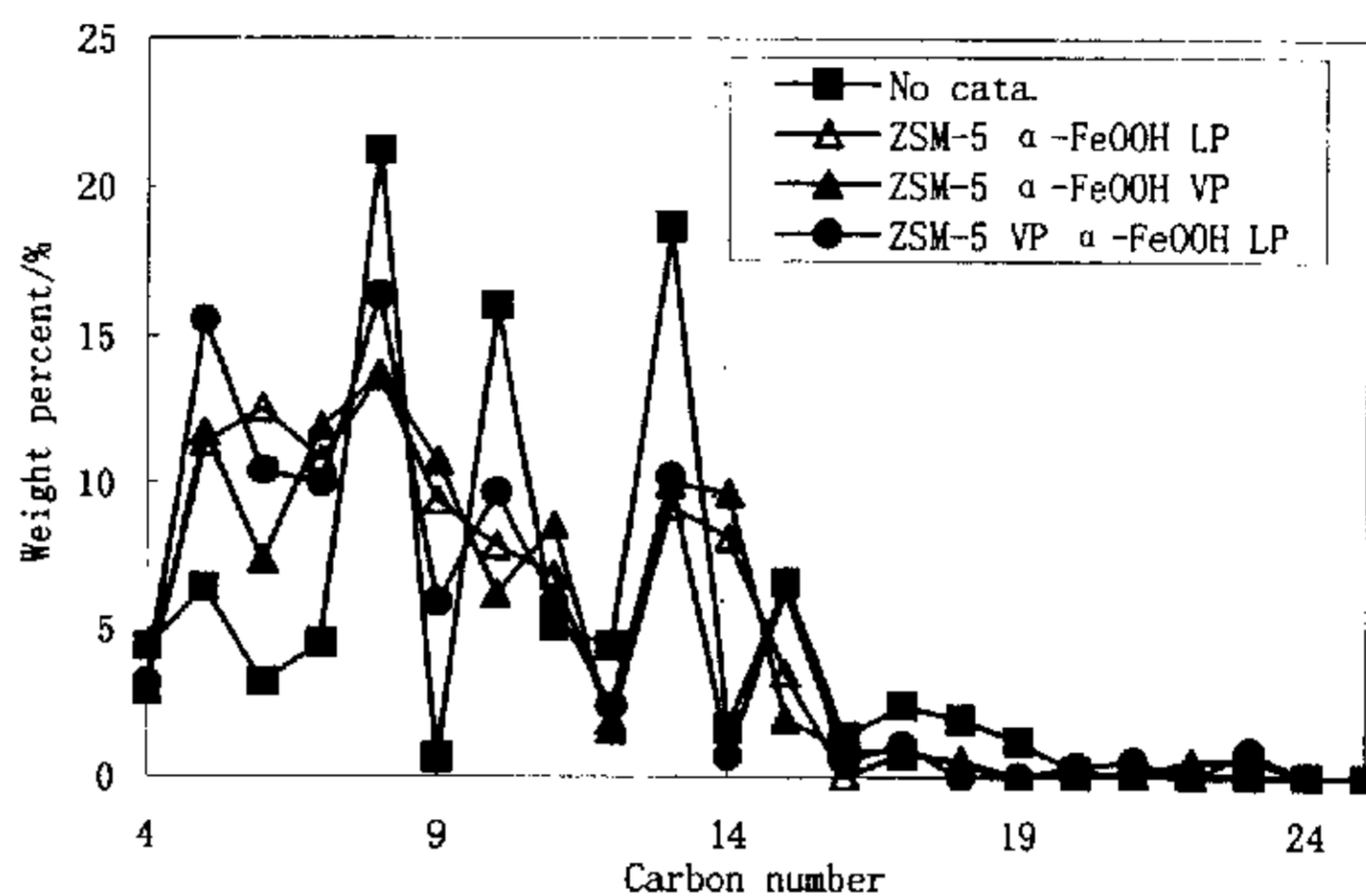


Figure 3.4 C-NP gram of liquid products from degradation of PP/PVC at 380°C using both α -FeOOH as sorbent and ZSM-5 as catalyst.

表 3.4 为 PP/PVC 热降解与催化降解产物中氯元素的分布。从表 3.4 可看出，尽管 ZSM-5 对含 PVC 混合聚烯烃有较强的催化效果，但其对降解产物中氯元素的降低并未起到明显的效果：在液相催化时，气体中的氯占到总氯的 68.25wt.%，液体有机氯浓度有所降低，为 10900ppm，占到总氯的 6.80wt.%；在气相催化时，气体中的氯占总氯的 80.33wt.%，液体有机氯浓度为 11600ppm，占到总氯的 6.97wt.%。虽然气相和液相催化时液体有机氯浓度都有所降低，但并不明显，我们认为这是由于在催化剂的作用下，降解反应速率加快，使反应体系中的氯化氢和高温下的烃类的接触时间缩短，所以氯浓度才有所降低。实验结果表明 ZSM-5 吸附氯的能力是很弱的，这从残渣中的氯元素仅占总氯的 11.44wt.% (VP) 也可以看出。

Table 3.4 Distribution of Cl in the Products Obtained from the Degradation of PP/PVC into Oil at 380°C Using α -FeOOH as Sorbent

Catalyst	Contact mode	Cl distribution (wtwt.%)				Cl content in oil (ppm)		
		Liquid(L)		gas(G)	Residue ^a	org.	inorg.	Total
		inorg	org.	inorg.	Total			
	No cata.	2.13	9.52	88.24	0.11	13500	3000	16500
ZSM-5	LP	2.50	6.80	68.25	22.45	10900	4000	14900
FeOOH	LP	1.53	3.07	5.85	89.55	4400	2200	6600
ZSM-5	LP	0.69	10.65	17.86	70.8	18600	1200	19800
FeOOH	LP	0.69	10.65	17.86	70.8	18600	1200	19800
ZSM-5	VP	1.26	6.97	80.33	11.44	11600	2100	13700
FeOOH	VP	1.77	2.36	6.55	89.32	3600	2700	6300
ZSM-5	VP	0.27	0.89	2.54	96.30	1300	400	1700
FeOOH	VP	0.27	0.89	2.54	96.30	1300	400	1700
FeOOH	LP	0.49	3.04	15.78	80.69	5000	800	5800
ZSM-5	VP	0.49	3.04	15.78	80.69	5000	800	5800

^a residue = 100 - (L+G). FeOOH = α -FeOOH

在降解反应体系中加入固体吸附剂 α -FeOOH 后, 氯元素的分布发生了明显的变化。当 α -FeOOH 液相接触时, 有机氯浓度从 13500ppm 猛降至 4400ppm, 液体氯占总氯的比例下降为 4.60wt.%, 气体氯占总氯的比例下降为 5.85wt.%, 气体中氯化氢的比例从无吸附剂时的 49.99wt.% 降至 3.06wt.%, 而 α -FeOOH 吸附 (分布于残渣中) 的氯达到总氯的 89.55wt.%。当 α -FeOOH 气相接触时, 有机氯浓度仅为 3600ppm, 液体氯占总氯的比例下降为 4.13wt.%, 吸附剂吸附的氯达到总氯的 89.32wt.%, 气体中剩余的氯仅为总氯的 11.44wt.%, 而气体中氯化氢的比例降为 3.47wt.%。这些实验结果说明 α -FeOOH 具有良好的脱氯效果, 能吸附含 PVC 混合聚烯烃降解产生的大部分氯元素, 从而使降解液体产品中的氯含量显著降低至 5000ppm 以下。

将 α -FeOOH 和 ZSM-5 一起加入到反应体系, 则产生了不同的现象。当将

α -FeOOH 和 ZSM-5 一起置于液相时, 有机氯的浓度不仅没有降低, 反而增至 18600ppm, 比 PP/PVC 降解的液体有机氯还高出 5100ppm; 但是如将它们同时置于气相时, 却具有很强的脱氯效果, 液体中的有机氯浓度降为 1300ppm, 无机氯浓度仅为 400ppm, 在残渣中吸附的氯高达 96.30wt.%, 气体中的氯化氢的比例仅为 1.11wt.%, 气体氯占总氯的比例下降为 2.54wt.%, 液体中的氯下降为仅占到总氯的 2.54wt.%. 这说明 α -FeOOH 和 ZSM-5 在液相接触催化时, 相互抑制, 不能起到脱氯作用; 但二者气相接触对脱氯具有协同作用, 使脱氯达到最佳效果。如果将 α -FeOOH 和 ZSM-5 分别置于液相和气相, 脱氯效果比二者同至于气相时差, 但仍然具有较强的脱氯效果, 在 α -FeOOH (LP), ZSM-5 (VP) 的情况下, 有机氯降为 5000ppm; 在 α -FeOOH (VP), ZSM-5 (LP) 的情况下, 有机氯为 4800ppm, 在这两种情况下, 无机氯的降低更加明显, 分别达到 800ppm 和 200ppm。由以上几组数据对比还可得出一个结论, α -FeOOH 作为一种有效脱氯剂, 置于气相时效果比在液相时更好, 这可能是因为气相接触时反应物和脱氯剂接触更加充分, 从而使吸附氯更为有效。

3.2.3 α -FeOOH 对 PE/PVC 和 PS/PVC 降解体系的影响

将 α -FeOOH 作为脱氯固体吸附剂分别加入到 PE/PVC 和 PS/PVC 的降解体系中。表 3.5 为降解产品的收率及平均碳原子数。表 3.6 为 α -FeOOH 作为固体吸附剂时 PS/PVC 和 PE/PVC 降解产物中的氯元素分布。

由表 3.5 可见, PE/PVC 降解液体产物的平均碳原子数为 12.0, n -C₁₂ 以下组分含量仅为 59.02%, 因此从碳原子数分布来看, α -FeOOH 的液相接触几乎没有催化效果。

对于 PS/PVC 体系, 则实验结果有所不同。图 3.5 为 PS/PVC 降解液体产物在 α -FeOOH 作用下的碳原子数分布曲线。表 3.5 和图 3.5 显示了在 α -FeOOH 作用下 PS/PVC 热降解发生的变化。虽然液体收率及残渣量的变化不大, 但从碳原子分布图也可以看出一定的变化, 主要是在 n -C₁₀ 组分, 其含量从吸附剂时的 14.93wt.% 分别降低至 0.47wt.% (LP) 和 0.19wt.% (VP), 在 n -C₁₆ 和 n -C₁₇ 高组分含量也略有增加。苯乙烯的含量从无吸附剂时的 68.06wt.% 分别降至 28.83wt.% (LP) 和 43.46wt.% (VP), 乙苯的含量从 0wt.% 增加至 32.45wt.% (LP) 和 (25.15wt.%), 甲苯 (n -C₇) 和苯 (n -C₆) 也稍有增加。在 α -FeOOH 的作用

下, 从总体看, 碳原子分布没发生太大的变化, 但苯乙烯单体的含量大量减少, 而乙苯的含量大量增加, 这对获取苯乙烯单体是不利的。

Table 3.5 Yield of the Products of Degradation of PS/PVC and PE/PVC Using α -FeOOH as Sorbent

	Catalyst contact mode	Temp ^a (°C)	Product yield (wt.%)				C _{np}	Percent of ≤n-C ₁₂
			Liquid (L)	Gas (G) ^b	Residue (R)	d ^c (g/mL)		
PS/PVC	No cata.	360	60.52	20.12	19.32	0.89	8.5	96.95
	α -FeOOH LP	360	60.96	24.18	14.86	0.92	8.9	89.56
	α -FeOOH VP	360	60.52	16.60	22.88	0.89	8.3	96.71
PE/PVC	No cata.	420	67.45	22.42	10.13	0.76	12.5	47.20
	α -FeOOH LP	420	61.71	15.6	22.69	0.76	12.0	59.02

^adegradation temperature. ^bG=100-(L+R). ^cLiquid density.

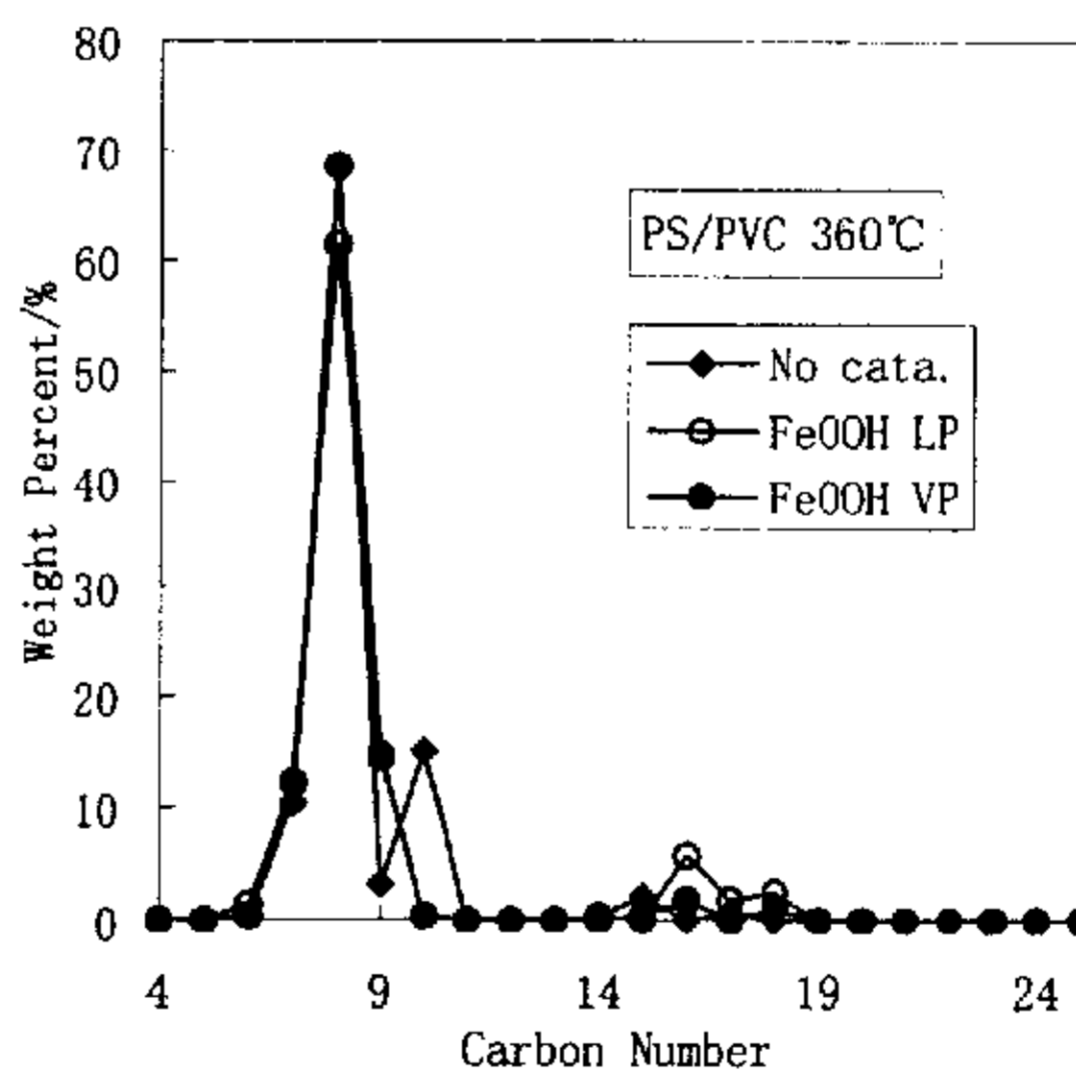


Figure 3.5 C-NP gram of liquid products from degradation of PS/PVC at 360°C using α -FeOOH as sorbent

Table 3.6 Distribution of Cl in the Products Obtained from the Degradation of PS/PVC and PE/PVC into Fuel Oil Using α -FeOOH as Sorbent

Cl sorbent	temp. ^a (°C)	Cl distribution (wtwt.%)			Cl content in oil (ppm)		
		liquid(L)	gas(G)	Residue ^b	Org.	Inorg.	Total.
No cata.	360	6.40	91.75	1.85	7800	3100	10900
PS/PVC α -FeOOH LP	360	2.37	9.21	88.42	2500	1500	4000
α -FeOOH VP	360	2.00	8.72	89.28	2000	1400	3400
PE/PVC No cata.	420	3.95	95.89	0.16	3600	2500	6100
α -FeOOH LP	420	1.74	5.19	93.07	1400	1500	2900

^adegradation temperature. ^bresidue = 100 - (L+G)

由表 3.6 可知, α -FeOOH 对 PE/PVC 也是很有脱氯效果的, 在 α -FeOOH 作用下, 有机氯浓度降为 1400ppm, 吸附剂吸附的氯元素占到总氯的 93.07wt.%. PS/PVC, 液相接触时, 有机氯降为 2500ppm, 液体氯只占总氯的 2.37wt.%, 吸附剂吸附的氯占到总氯的 88.42wt.%; 而气相接触时, 有机氯降为 2000ppm, 吸附剂吸附的氯占到总氯的 89.28wt.%. 所以 α -FeOOH 对这 PS/PVC 降解体系的脱氯也是很有效果的。

3.2.4 α -FeOOH 与其他天然铁氧化物的脱氯效果比较

将另外两种天然铁氧化物 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 在同样的条件下作为固体吸附剂加入到 PP/PVC 降解体系中, 降解产品收率及平均碳原子数见表 3.7, 产品中氯元素分布见表 3.8。

由表可知, Fe_3O_4 和 α -FeOOH 一样, 具有良好的脱氯能力: 液相接触时, 气体氯仅占总氯的 8.62wt.%, 气体中的氯化氢仅占气体的 6.72wt.%, 残渣中吸附了 87.33wt.%的氯, 液体氯占总氯的比例降为 4.05wt.%, 有机氯和无机氯浓度分别降为 4600ppm 和 2200ppm。气相时, 气体中的氯仅占总氯的 1.89wt.%, 气体中的氯化氢仅占气体的 1.01wt.%, Fe_3O_4 吸附剂吸附了 94.05wt.%的氯, 效

果比 α -FeOOH 气相接触更好, 有机氯和无机氯分别降为 4100ppm 和 2300ppm。

Table 3.7 Thermal Degradation of PP/PVC into Fuel Oil at 380°C Using Fe₃O₄、Fe₂O₃ and α -FeOOH as Sorbents

Contact mode	Catalyst	Degradation yield (wt.%)			d ^c (g/mL)	Cnp
		Liquid (L)	Gas(G) ^a [HC ^b /HCl]	Residue (R)		
No cata.		72.68	18.77[50.01/49.99]	8.55	0.78	10.4
LP	α -FeOOH	71.82	19.67[96.94/3.06]	8.51	0.78	9.6
LP	Fe ₃ O ₄	61.42	13.59[93.28/6.72]	24.99	0.74	10.2
LP	Fe ₂ O ₃	71.00	17.42[63.50/36.50]	11.58	0.76	10.3
VP	α -FeOOH	67.48	20.00[96.53/3.47]	12.52	0.77	9.8
VP	Fe ₃ O ₄	65.31	19.84[98.99/1.01]	14.85	0.76	10.6
VP	Fe ₂ O ₃	44.53	41.95[89.60/10.40]	13.52	0.73	9.0

^aG=100-(L+R). ^bgaseous hydrocarbon. ^cLiquid density.

Table 3.8 Distribution of Cl in the Products Obtained from the Degradation of PP/PVC into Oil at 380°C Using Fe₃O₄、Fe₂O₃ and α -FeOOH as Sorbents

Contact mode	Cl sorbent	Cl distribution (wtwt.%)				Cl content in oil (ppm)		
		liquid(L)		gas(G)	Residue ^a			
		inorg	org.	inorg.	Total	Org.	inorg.	total
No cata.		2.13	9.52	88.24	0.11	13500	3000	16500
LP	α -FeOOH	1.53	3.07	5.85	89.55	4400	2200	6600
LP	Fe ₃ O ₄	1.31	2.74	8.62	87.33	4600	2200	6800
LP	Fe ₂ O ₃	1.59	10.48	60.02	27.91	15200	2300	17500
VP	α -FeOOH	1.77	2.36	6.55	89.32	3600	2700	6300
VP	Fe ₃ O ₄	1.46	2.60	1.89	94.05	4100	2300	6400
VP	Fe ₂ O ₃	2.16	5.97	41.19	50.68	13800	5000	18800

^a residue = 100 - (L+G)

作为脱氯剂，从平均碳原子可看出， Fe_3O_4 无论气相还是液相，都没有催化效果，其平均碳原子数分别为 10.2 和 10.6。但另一种天然铁氧化物 Fe_2O_3 却有不同反应结果：在液相时，其吸附的氯仅为总氯的 27.91wt.%，有机氯和无机氯浓度分别高达 15200ppm 和 2300ppm；在气相时，液体产率仅为 44.53wt.%，有机氯和无机氯分别达到 13800ppm 和 5000ppm，尽管其平均碳原子数降为 9.0，有一定的催化效果，但其液体产率却仅为 44.53wt.%。

对于 PE/PVC 和 PS/PVC， Fe_3O_4 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 对这两种降解体系的脱氯同样具有良好的效果。所以同样是铁氧化物，由于结构的不同，从而在脱氯方面表现出不同的效果。我们将 $\alpha\text{-FeOOH}$ 在该实验条件下转化的产物做了 XRD 检测，结果发现 $\alpha\text{-FeOOH}$ 在该实验条件下转化为 Fe_3O_4 ，实验结果表明，具有较强脱氯能力的铁氧化物在反应后都具有了 Fe_3O_4 的晶体结构，因此我们认为可能是 Fe_3O_4 的晶体结构使得脱氯极为有效。

3.3 小结

对 PP/PVC 和 PE/PVC 降解体系，ZSM-5 有较好的催化效果，降解反应速率加快，产品中轻组分含量增加而重组分含量减少。铁氧化物中 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 Fe_3O_4 都是高效的脱氯吸附剂，能将有机氯含量降至总氯的 5000ppm 以下，而 Fe_2O_3 则没有脱氯效果，我们认为，可能是 Fe_3O_4 的晶体结构使得脱氯极为有效。

第四章 氧化铝金属氧化物复合催化剂的催化及脱氯效果

由于含 PVC 混合塑料在热降解中将产生对环境和加工设备都有严重不利影响的有机氯和无机氯化物^[90,91]。所以为了将含氯废塑料热降解为燃料油，除了裂解催化剂外，最优先考虑的便是如何有效的脱去产品中的氯元素。人们在单个金属氧化物脱氯的基础上，采用不同的载体如碳、二氧化硅等制成复合固体脱氯吸附剂，并用于城市废塑料（MWP）的脱氯研究^[76-78,80,83]。氧化铝也是一种广泛使用的催化剂载体，但以它作为脱氯剂载体的研究却从未见报道。本论文在这方面做了一些尝试，把一些常见的金属氧化物负载于氧化铝上，并将其作为催化剂和脱氯剂用于含 PVC 混合聚烯烃的热降解，以期望寻找到同时具有脱氯能力和催化能力的复合固体催化剂。

4.1 实验部分

本实验所采用的催化剂是以氧化铝为载体制备出的新型复合固体催化剂，分别为氧化铝-氧化锌（Al-Zn），氧化铝-氧化铜（Al-Cu），氧化铝-氧化铁（Al-Fe），氧化铝-氧化镍（Al-Ni），氧化铝-氧化镁（Al-Mg）和氧化铝-氧化钴（Al-Co）。每种催化剂的制备方法都相似，以 Al-Zn 催化剂为例：称取一定量的硝酸铝和硝酸锌，将两种硝酸盐混合溶解在去离子水中，将该溶液缓慢的滴入装有一定量的氨水的烧杯中（氨水的量以保证在沉淀过程中及后来的陈化过程中 PH 始终保持在 9 以上为宜），将沉淀及溶液陈化 16h 后过滤，取沉淀在 120℃ 下烘干 72h，再在 250℃ 下预热 16h，最后在电炉中 500℃ 活化 24h，即得 Al-Zn 复合固体吸附剂。其它几种复合催化剂的制备方法都与 Al-Zn 催化剂相似，只需把硝酸锌换为相应的硝酸盐即可。

在实验过程中，加入的催化剂的质量依然为 2 g，其它的实验方法同 2.1。

4.2 结果与讨论

4.2.1 铝锌复合催化剂（Al-Zn）对含氯混合聚烯烃的催化及脱氯效果

4.2.1.1 Al-Zn 对含 PVC 混合聚烯烃降解的催化作用

PE/PVC（8g/2g）、PP/PVC（8g/2g）和 PS/PVC（8g/2g）三种聚烯烃样品分别在有 Al-Zn 催化剂 2g 存在下进行降解，降解温度分别为 420℃、380

℃和 360℃。表 4.1 是降解产物的收率及平均碳原子数。

Table 4.1 Products of Degradation of PE/PVC = 8/2(10 g) at 420 °C, PP/PVC = 8/2(10 g) at 380 °C, PS/PVC = 8/2(10 g) at 360 °C Using Al-Zn as Catalyst into Oil

	catalyst contact mode	product yield (wt %)			d ^c (g/mL)	C _{np}	percent of ≤ n-C ₁₂
		liquid (L)	Gas(G) ^a [HC ^b /HCl]	Residue (R)			
PE/PVC	No cata.	67.45	22.42[54.70/45.30]	10.13	0.76	12.5	47.20
	LP	62.48	23.70[96.00/4.00]	13.82	0.71	9.0	78.68
	VP	61.60	24.04[96.56/3.44]	14.36	0.75	9.0	86.34
PP/PVC	No cata.	72.68	18.77[50.01/49.99]	8.55	0.78	10.4	72.92
	LP	61.75	30.23[97.27/ 2.7]	8.02	0.74	8.7	82.08
	VP	64.38	25.34[97.41/2.59]	10.38	0.74	8.2	92.13
PS/PVC	No cata.	60.52	20.12[51.69/48.31]	19.32	0.89	8.5	96.95
	VP	61.32	15.12[94.53/5.47]	23.56	0.90	8.1	98.96

^aG=100-(L+R). ^bgaseous hydrocarbon. ^cLiquid density.

图 4.1 和图 4.2 分别是在 Al-Zn 催化剂作用下 PE/PVC 降解的液体产物体积累积曲线和碳原子数分布曲线。由图表可知, Al-Zn 催化剂对 PE/PVC 有较强的催化作用, Al-Zn 液相接触时, 反应速率有所增加, 在 200min 时, 有催化剂时液体体积已达到 7.7mL, 而在无催化剂时, 体积仅为 3.8mL, 反应时间缩短, 从 840min 降为 440min; 加入催化剂后, 无论 Al-Zn 在液相接触还是气相接触, 相比无催化剂时, 轻组分都有较大的增加, 主要增加的组分是在 n-C₄、n-C₅、n-C₆、n-C₇ 低沸点组分, 而在 n-C₁₁-n-C₁₅ 高沸点组分则大幅度下降, 结果是平均碳原子数从 12.5 降至 9.0 (LP、VP), n-C₇ 以下组分含量从无催化剂时的 11.26wt.% 分别增加至 45.48wt.% (LP) 和 48.46wt.% (VP), 而 n-C₁₂ 以下的组分也从 47.20wt.% 分别增加至 78.68wt.% (LP) 和 86.34wt.% (VP)。实验结果显示, Al-Zn 催化剂对 PE/PVC 具有较好的催化作用, 促进其深度裂解, 使降解液体轻组分含量增加。

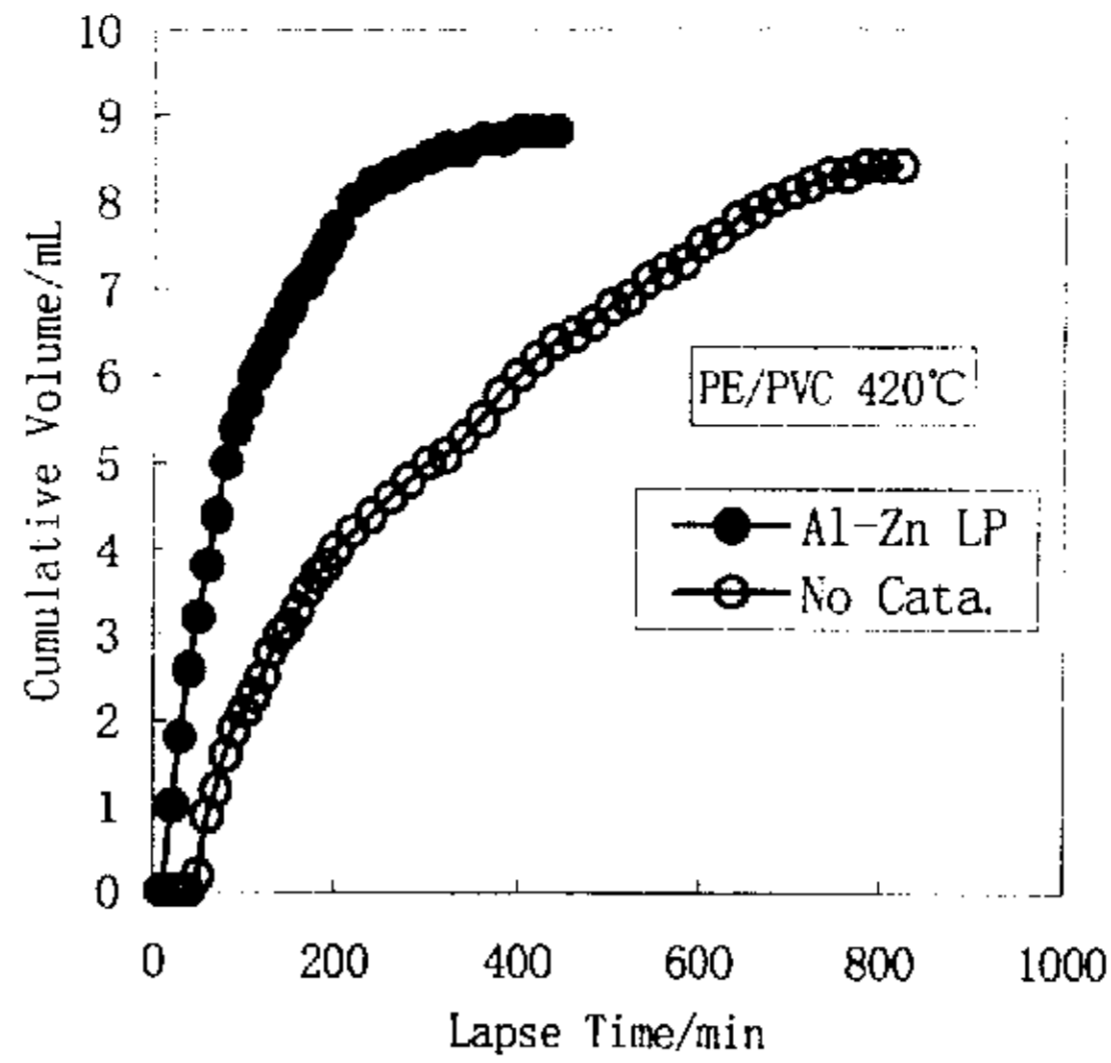


Figure 4.1 Cumulative volume of liquid products from thermal and catalytic degradation of PE/PVC using Al-Zn as catalyst

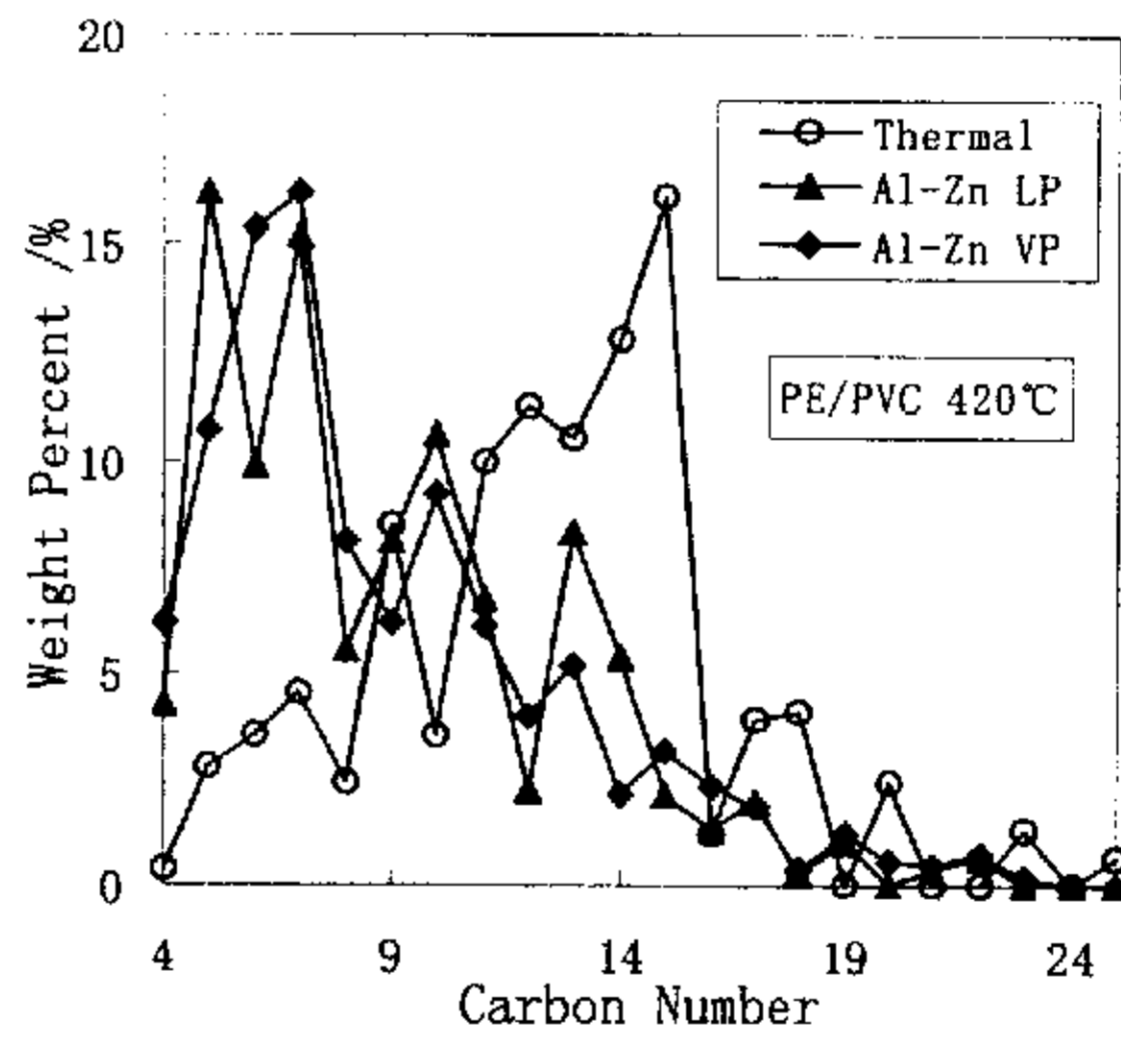


Figure 4.2 C-NP gram of liquid products from thermal and catalytic degradation of PE/PVC using Al-Zn as catalyst

图 4.3 和图 4.4 分别为在 Al-Zn 催化剂作用下 PP/PVC 降解液体的体积累积曲线和碳原子数分布曲线。对于 PP/PVC 降解，这种催化剂同样具有使反应

速率的增加和裂解产品的轻组分增加的效果：在 200min 时，相对无催化剂时的 3.8mL，液体体积增加至 5.4mL，反应时间从 880min 降至 660min。液相接触时， $n-C_5$ 、 $n-C_6$ 、 $n-C_7$ 组分都有较大的增加，因而 $n-C_7$ 以下组分含量从 18.51wt.% 增加至 40.89wt.% (LP)，同时在 $n-C_{10}$ 和 $n-C_{13}$ 则有较大的降低，结果是 $n-C_{12}$ 以下组分从 72.92wt.% 增加至 82.02wt.%，平均碳原子数则从 10.4 分别降至 8.7。对气相接触， $n-C_5$ 、 $n-C_6$ 、 $n-C_7$ 和 $n-C_9$ 组分含量都有所增加，而在 $n-C_{12}$ 、 $n-C_{13}$ 和 $n-C_{15}$ 高沸点组分含量则相应较少，所以 $n-C_7$ 以下组分含量增加至 38.48wt.%， $n-C_{12}$ 以下则从 72.92wt.% 增加至 92.13wt.%，平均碳原子数从 10.4 降低至 8.2。

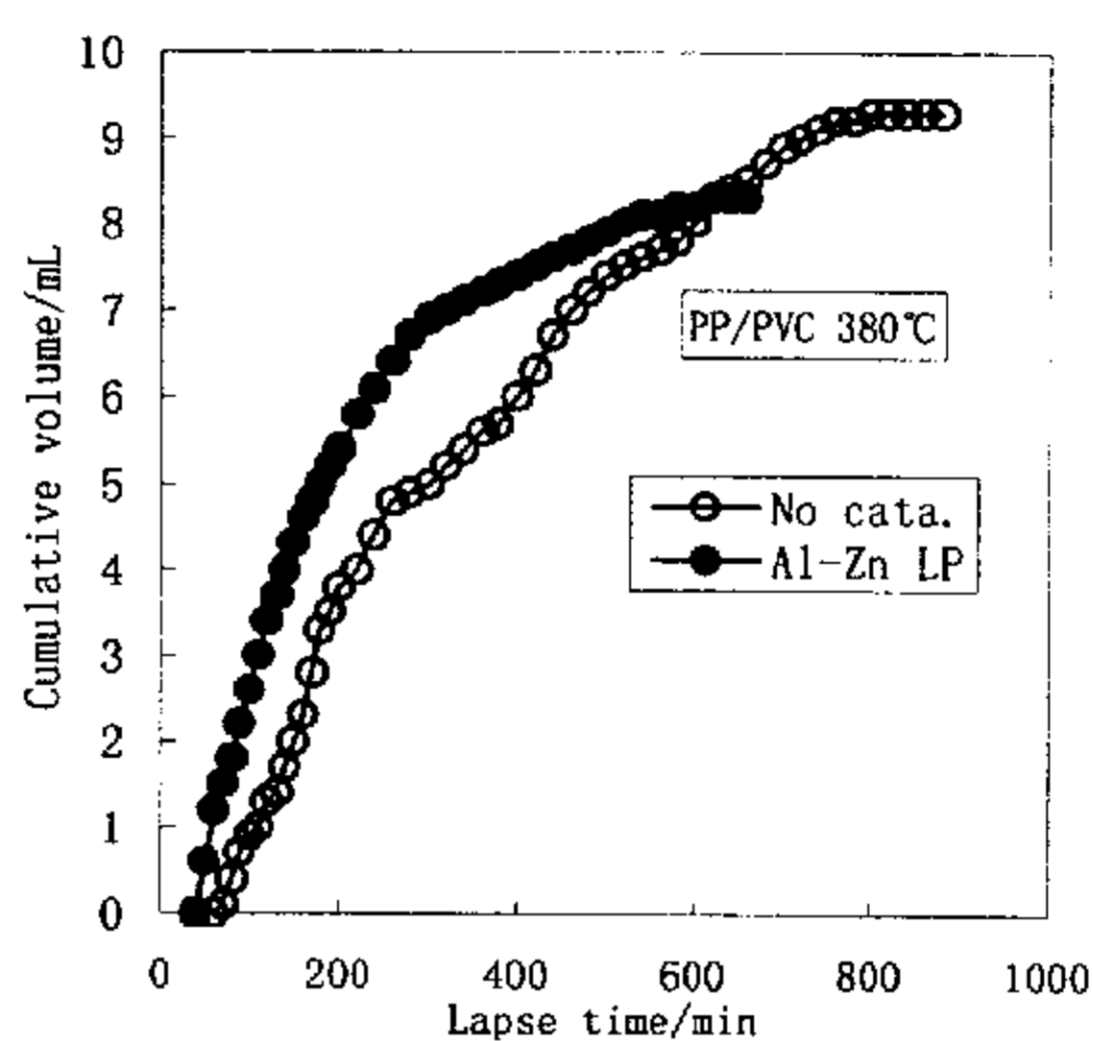


Figure 4.3 Cumulative volume of liquid products from thermal and catalytic degradation of PP/PVC using Al-Zn as catalyst

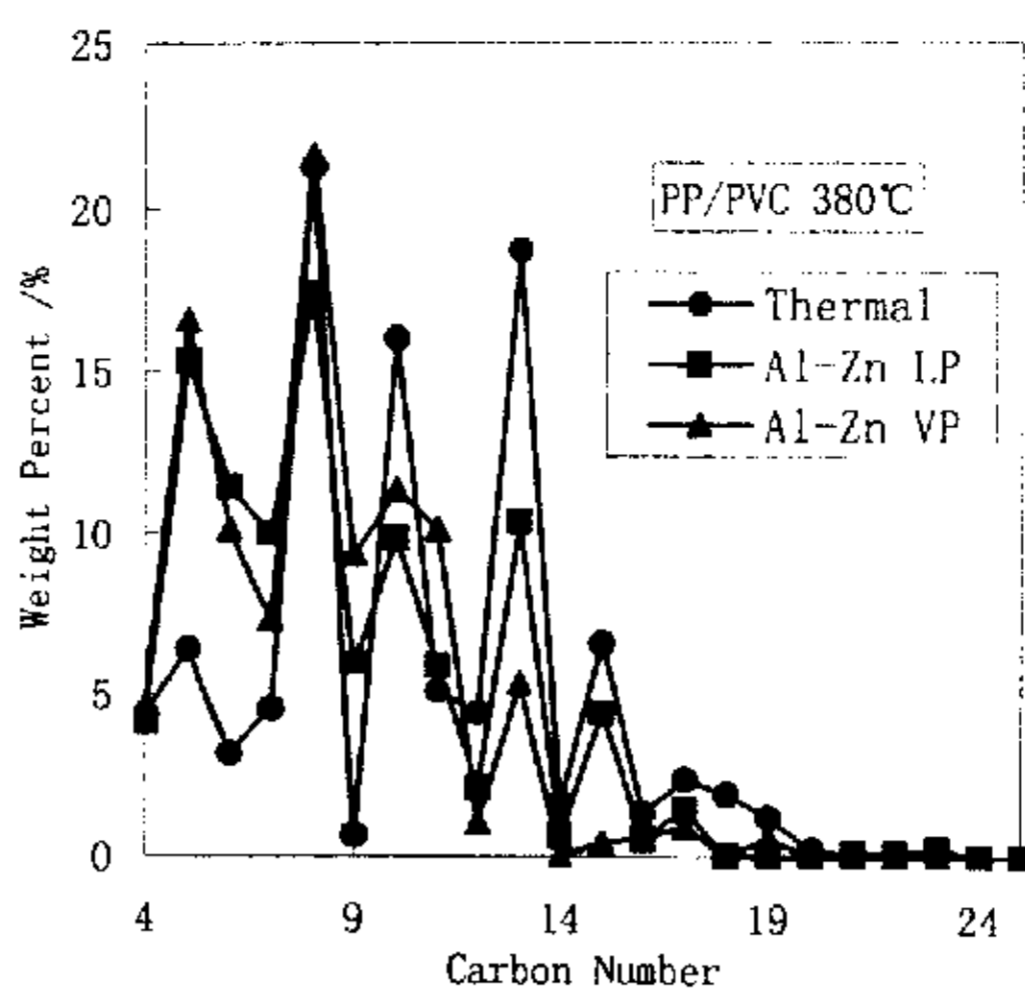


Figure 4.4 C-NP gram of liquid products from thermal and catalytic degradation of PP/PVC using Al-Zn as catalyst

图 4.5 和图 4.6 分别为在 Al-Zn 催化剂作用下 PS/PVC 降解液体体积累积曲线和碳原子数分布曲线。对于 PS/PVC 降解，反应速率也有较大的增加，在

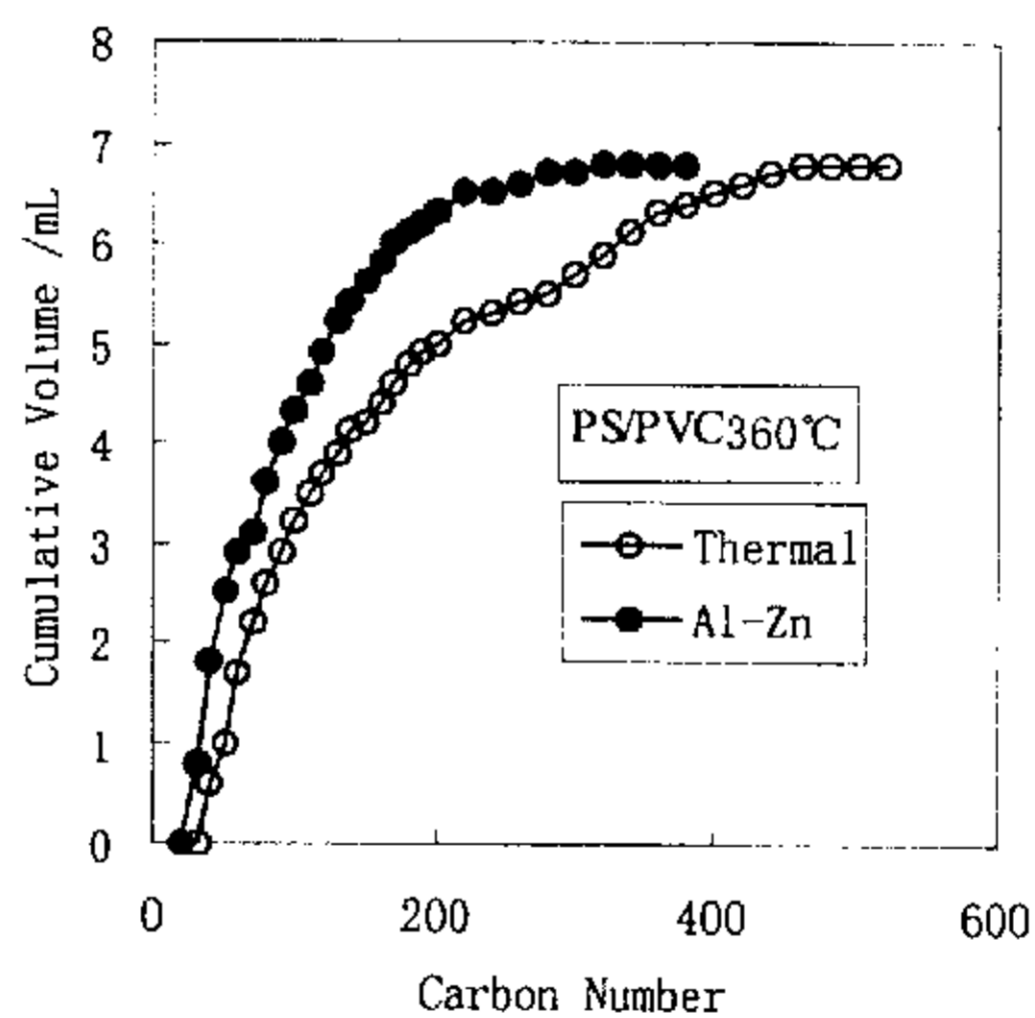


Figure 4.5 Cumulative volume of liquid products from thermal and catalytic degradation of PS/PVC using Al-Zn as catalyst

200min 时，无催化剂时的液体体积为 5.0mL，加入 Al-Zn 催化剂后，体积增

加为 6.3mL, 反应时间从 520min 降为 380min。从碳原子数分布图可知, 在加入 Al-Zn 催化剂后, n-C₁₀ 组分从 14.93wt.% 降至 0.59wt.%, n-C₉ 组分增加, n-C₁₅ 组分含量减少, 因而平均碳原子数从 8.5 降至 8.1。苯(n-C₆)和甲苯(n-C₇)的生成量有所增加, 苯乙烯含量从 68.06wt.% 降至 45.38wt.%, 而乙苯含量从 0wt.% 增加至 22.10wt.%。

实验结果显示, Al-Zn 催化剂对 PE/PVC 和 PP/PVC 的裂解非常有效, 但对 PS/PVC, 虽然平均碳原子数降低, 反应速率增加, 但不利于苯乙烯的生成, 导致其它无规降解产物含量增加。

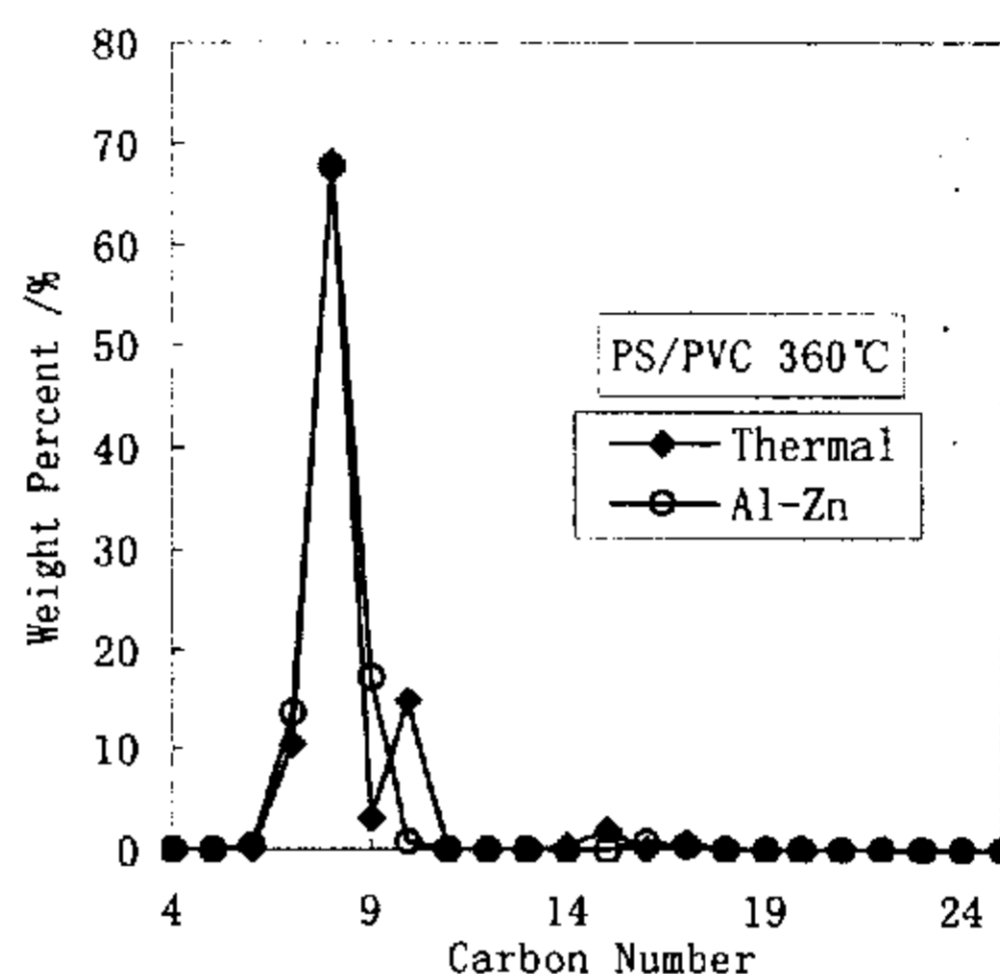


Figure 4.6 C-NP gram of liquid products from thermal and catalytic degradation of PS/PVC using Al-Zn as catalyst

4.2.1.2 Al-Zn 催化剂对含 PVC 混合聚烯烃的脱氯效果

当 Al-Zn 作为降解催化剂时, 同时考查了其在液相或在气相接触时作为脱氯固体吸附剂的脱氯效果。降解产品中的氯元素分布及氯浓度见表 4.2。

对于 PE/PVC, 液体有机氯浓度分别从 3600ppm 降至 1100ppm, 无机氯则从 2500ppm 降至 1000ppm, 液体氯分别降至总氯的 1.33wt.% (LP) 和 1.24wt.% (VP); 气体中氯化氢的比例从气体的 45.3wt.% 降至 4.00wt.% (LP) 和 3.44wt.%(VP), 气体中的氯含量从总氯的 95.89wt.% 降至 8.94wt.%(LP) 和 7.80wt.%(VP); 在残渣中, Al-Zn 吸附剂吸附了大部分的氯, 残渣中的氯从

0.16wt.%增加至 89.73wt.%(LP)和 90.96wt.%(VP)。对于 PP/PVC, 液体有机氯浓度从 13500ppm 分别降至 4200ppm (LP) 和 3300ppm (VP), 液体氯从总氯的 11.65wt.%分别降至 3.42wt.% (LP) 和 2.69wt.% (VP); 气体中氯化氢的比例从 49.99wt.%分别降至 2.70wt.% (LP) 和 2.59wt.% (VP), 气体中的氯从总氯的 88.24wt.%降低至 7.80wt.% (LP) 和 6.21wt.% (VP); 在残渣中, Al-Zn 吸附剂吸附的氯分别占到总氯的 88.78wt.% (LP) 和 91.10wt.% (VP)。对于 PS/PVC, 液体有机氯浓度从 7800ppm 降至 1500ppm(VP), 液体中的氯从总氯的 6.40wt.% 降至 1.49wt.% (VP); 气体中的氯从总氯的 91.25wt.%降至 7.80wt.% (VP); 残渣中吸附的氯增加至 90.71wt.% (VP)。

综上所述, Al-Zn 催化剂在起到催化裂解的同时, 同时吸附了 PVC 降解产生的大部分氯元素, 是一种较好的脱氯剂。

Table 4.2 Distribution of Cl in the Products Obtained from the Degradation of PVC Mixed Polyolefins into Oil Using Al-Zn Catalyst as Sorbent

	Catalyst contact mode	Cl content in oil(ppm)			Cl distribution (wt %)		
		Inorg.	Org.	Total	Liquid	Gas	Residue
PE/PVC	No cata.	2500	3600	6100	3.95	95.89	0.16
	LP	1000	1100	2100	1.33	8.94	89.73
	VP	1000	1100	2100	1.24	7.80	90.96
PP/PVC	No cata.	3000	13500	16500	11.65	88.24	0.11
	LP	1500	4200	5700	3.42	7.80	88.78
	VP	1000	3300	4300	2.69	6.21	91.10
PS/PVC	No cata.	3100	7800	10900	6.40	91.75	1.85
	VP	1000	1500	2500	1.49	7.80	90.71

4.2.1.3 Al-Zn 催化剂与氧化铝和氧化锌的脱氯效果比较

正如实验部分所提到的, Al-Zn 催化剂是在 500℃下灼烧氢氧化铝和氢氧化锌的沉淀混合物而得, 从实验结果得知这种催化剂同时具有催化裂解和有效

脱氯的效果，为了考查这种双重的效果是否仅仅是氧化铝和氧化锌两种氧化物效果的简单加和，我们在同样条件下制备了氧化铝和氧化锌，将 Al_2O_3 和 ZnO 分别置于 PP/PVC 热降解气相接触和 Al-Zn 催化剂（催化剂的用量如前，都为 2g）对比。同时我们将 Al_2O_3 和 ZnO 按照 1:1 物质的量配比而制成机械混合物，并把这种机械混合物的催化及脱氯效果和 Al-Zn 催化剂对比（加入量同样为 2g）。结果如表 4.3，图 4.7 和表 4.4。

相比之下，氧化铝具有较强的催化效果，使平均碳原子数降至 7.8，且反应速率很快，在 430min 就完成了反应， $n\text{-C}_{12}$ 以下的组分含量达到 96.16wt.%，催化效果略高于 Al-Zn 催化剂。但由表 4.4 可知氧化铝脱氯效果非常有限，液体中的氯依然达到总氯的 8.10wt.%，有机氯浓度依然达到 11100ppm，总氯也为 13000ppm，氯浓度有所减少，但氧化铝吸附的氯仅占总氯的 9.15wt.%，因此氧化铝并非有效的脱氯吸附剂，少量的氯浓度降低可能是因为反应速率加快而致（热降解反应从 880min 降为 430min）。对氧化锌催化，PP/PVC 热降解液体平均碳原子数为 9.8， $n\text{-C}_{12}$ 以下的组分没有增加，仅为 71.45wt.%，实验结果显示氧化锌几乎没有催化裂解效果；但它却有比氧化铝强得多的脱氯能力，有机氯浓度降为 6000ppm，残渣中吸附的氯达到 83.72wt.%，不过，它的脱氯能力小于 Al-Zn 催化剂（有机氯浓度降为 3300ppm）。对于氧化锌和氧化铝的机械混合物，相比氧化铝，催化效果几乎没有：平均碳原子数为 9.7， $n\text{-C}_{12}$ 以下的组分含量也只有 71.84wt.%；同时脱氯活性相比氧化锌，也有所下降，液体有机氯浓度为 6500ppm，混合物吸附的氯元素下降到总氯的 70.04wt.%。对于 Al-Zn 催化剂而言，复合后催化活性相比氧化铝有所降低，平均碳原子数从 7.8 增加至 8.2（气相接触）， $n\text{-C}_{12}$ 以下则从 96.16wt.%降低至 92.13wt.%，但催化作用依然非常明显。实验结果显示，将氧化锌负载于氧化铝上，同时具备了裂解催化剂和高效脱氯剂的双重效果。

在该条件下制备的氧化铝的 XRD 图样显示其晶型为 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。氧化铝很少单独用作工业催化剂，大多是于其它金属或氧化物一起使用。氧化铝可用于烃类的裂化反应^[93]，不过活性比 ZSM-5 催化剂低。实验结果表明，氧化锌具有脱氯活性，和氧化铝复合后，这种活性并未减弱，而是有所增强。这可能是由于氧化铝和氧化锌之间发生了协同作用，使得氧化锌脱氯的活性更为持久，因而脱氯效果更好。氧化铝和氧化锌机械混合物的催化裂解效果和脱氯效果都差

于 Al-Zn 复合催化剂也说明了这个结论。

图 4.8 和 4.9 为 Al-Zn 催化剂和氧化铝氧化锌机械混合物的 XRD 图样的比较。Al-Zn 催化剂的 XRD 与氧化铝和氧化锌的 XRD 都明显不同，也与氧化铝和氧化锌机械混合物的 XRD 明显不同。结构上的变化在使 Al-Zn 催化剂同时具有裂解催化剂和高效脱氯剂的双重效果中可能起到重要作用。

Table 4.3 Product Yields of Thermal and Catalytic Degradation of PP/ PVC at 380 °C

Cl sorbent	product yield (wt %)			d (g/mL)	C _{np}	Percent of ≤n-C ₁₂
	liquid (L)	Gas(G) ^a [HC ^b /HCl]	residue (R)			
thermal	72.68	18.77[50.01/49.99]	8.55	0.78	10.4	72.92
Al-Zn	64.38	25.34[97.41/2.59]	10.38	0.74	8.2	92.13
Al ₂ O ₃	64.05	20.92[58.10/41.90]	15.03	0.74	7.8	96.16
ZnO	59.30	27.00[95.24/4.76]	13.70	0.74	9.8	71.45
Al-Zn _m	60.00	25.30[89.14/10.59]	14.70	0.75	9.7	71.84

^aG=100-(L+R). ^bgaseous hydrocarbon. Al-Zn_m = mechanical mixture of Al₂O₃ and ZnO.

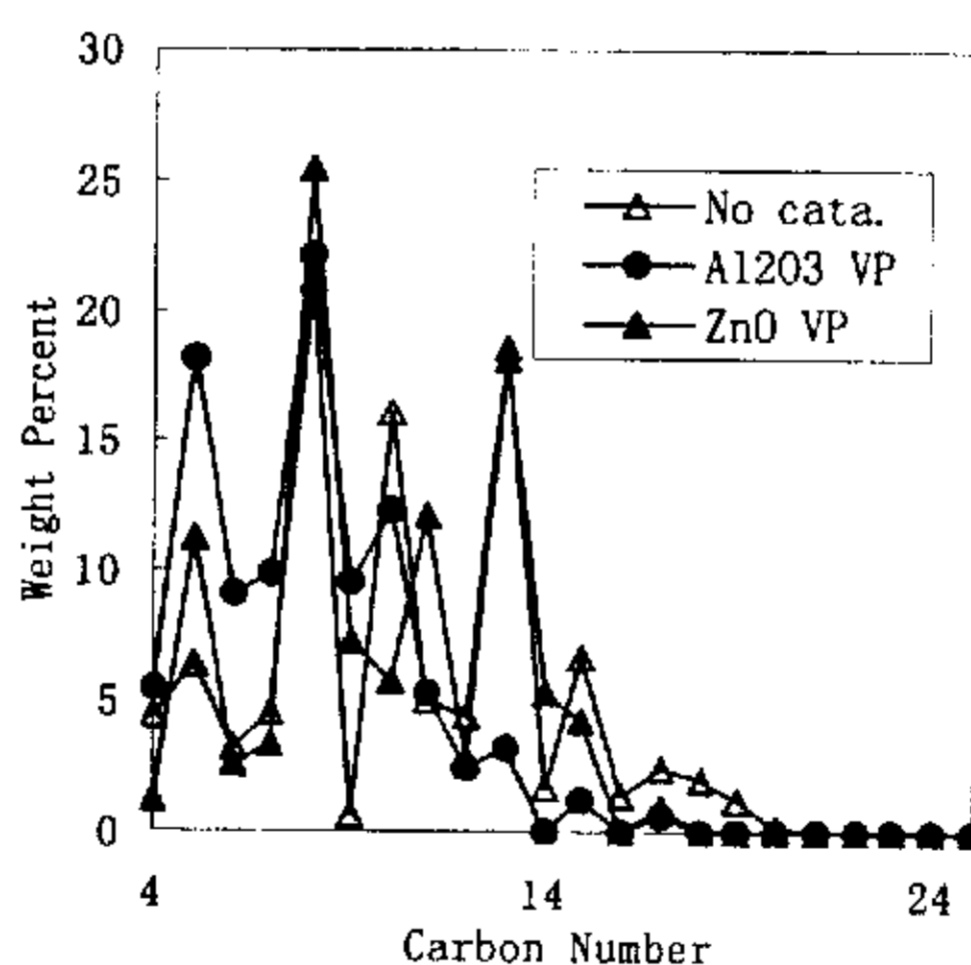


Figure 4.7 C-NP gram of liquid products from thermal and catalytic degradation of PP/PVC(8/2) mixture (10 g) using Al₂O₃ and ZnO in vapor-phase contact at 380 °C

Table 4.4 Cl Distribution in Products and Catalysts for Degradation of PP/ PVC (8/2) Mixture (10 g) Using Al-Zn, Al₂O₃ and ZnO in Vapor-Phase Contact at 380 °C

Cl sorbent	Cl content in oil(ppm)			Cl distribution (wt %)		
	Inorg.	org.	Total	Liquid(L)	Gas(G)	Residue ^a
thermal	3000	13500	16500	11.65	88.24	0.11
AZCC	1000	3300	4300	2.69	6.21	91.10
Al ₂ O ₃	1900	11100	13000	8.10	82.75	9.15
ZnO	1200	6000	7200	4.15	12.13	83.72
Al-Zn _m	1500	6500	8000	4.66	25.30	70.04

^a residue = 100 - (L+G). Al-Zn_m = mechanical mixture of Al₂O₃ and ZnO.

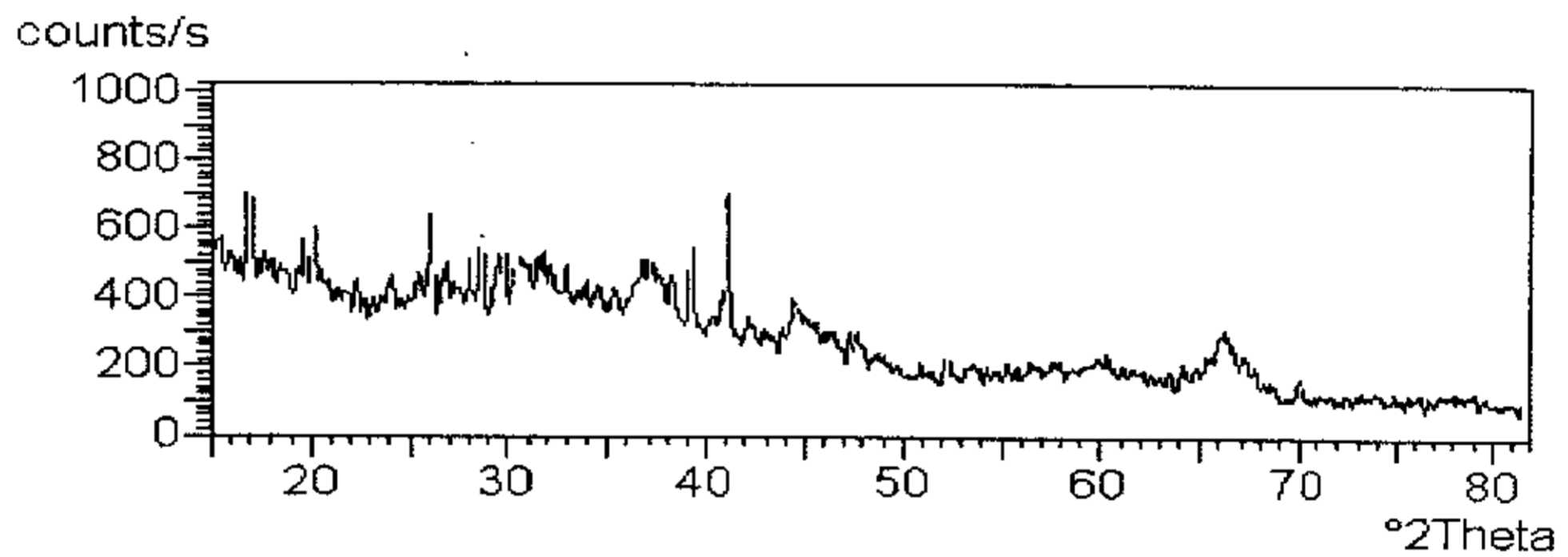


Figure 4.8 XRD spectrum of Al-Zn

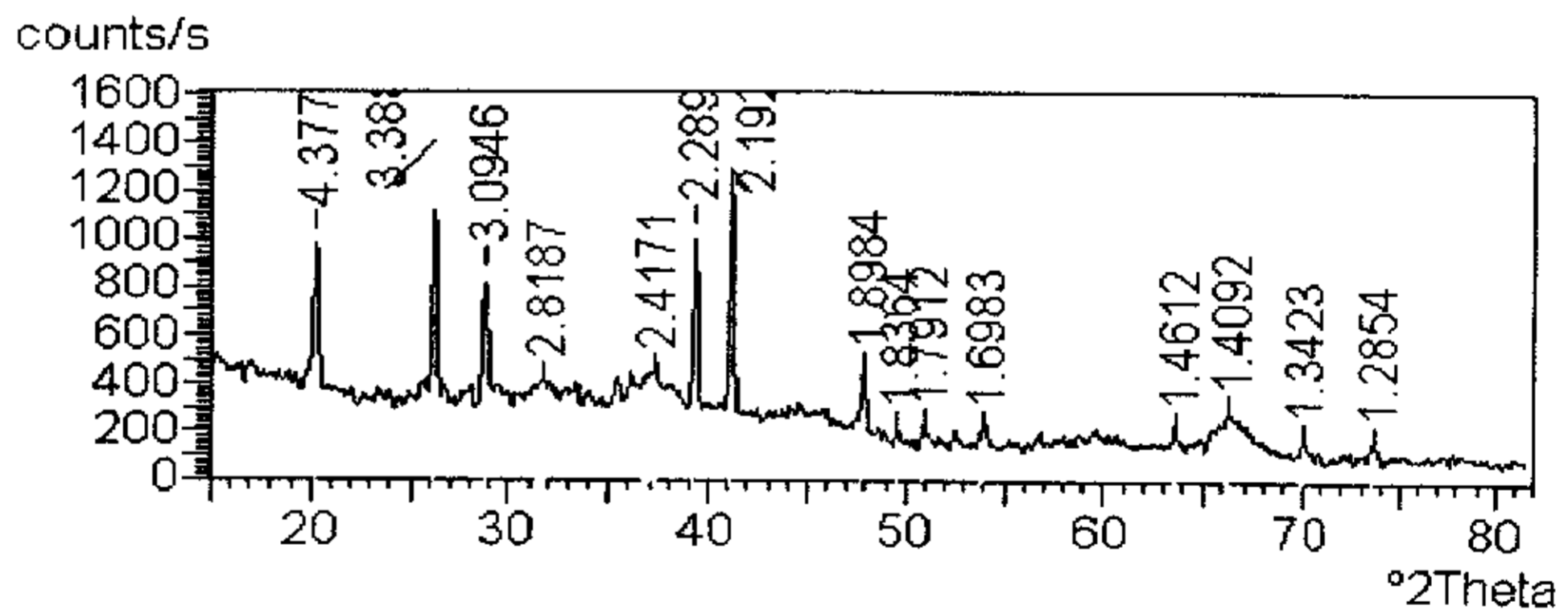


Figure 4.9 XRD spectrum of mechanic mixture of Al₂O₃ and ZnO

4.2.2 铝镍复合催化剂 (Al-Ni) 对含氯混合聚烯烃的催化及脱氯效果

PE/PVC (8g / 2g)、PP/PVC (8g / 2g) 两种聚烯烃样品分别在有 Al-Ni 催化剂 2g 存在下进行降解, 降解温度分别为 420℃和 380℃。表 4.5 是降解液体、气体及残渣的收率, 表 4.6 是在产品中的氯浓度及氯元素的分布。

Table 4.5 Products of Degradation of PE/PVC = 8/2(10 g) at 420 °C, PP/PVC = 8/2(10 g) at 380 °C, PS/PVC = 8/2(10 g) at 360 °C Using Al-Ni as Catalyst into Oil

	catalyst contact mode	product yield (wt %)			d ^c (g/mL)	C _{np}	Percent of ≤ n-C ₁₂
		liquid (L)	Gas(G) ^a [HC ^b /HCl]	residue (R)			
PE/PVC	No cata.	67.45	22.42[54.70/45.30]	10.13	0.76	12.5	47.20
	LP	56.16	26.70[63.58/36.42]	17.14	0.78	12.1	47.80
	VP	47.74	19.01[51.18/48.82]	33.25	0.77	11.0	65.58
PP/PVC	No cata.	72.68	18.77[50.01/49.99]	8.55	0.78	10.4	72.92
	LP	59.20	30.18[69.25/30.75]	10.62	0.74	9.4	73.22
	VP	62.90	15.39[43.05/56.95]	21.71	0.74	9.7	65.47

^aG=100-(L+R). ^bgaseous hydrocarbon. ^cLiquid density.

从表 4.5 可知, 对 PE/PVC 降解, 液体收率降低至 56.14wt.% (LP) 和 47.74wt.% (VP), 残渣量分别增加至 17.14wt.% (LP) 和 33.25wt.% (VP); 而且从平均碳原子数和液体轻组分比例 (n-C₁₂ 以下组分) 来看, 几乎没有催化效果。对于 PP/PVC 降解, 残渣产率有所增加; 虽然平均碳原子数降为 9.4 (LP) 和 9.7 (VP), 但 n-C₁₂ 以下的轻组分却只为 73.22wt.% (LP) 和 65.47wt.% (VP), 所以, Al-Ni 催化剂对 PP/PVC 的降解几乎没有催化效果。

从脱氯效果来看, 对 PE/PVC 降解, 液体产物中有机氯浓度依然为 3000ppm (LP) 和 2800ppm (VP), Al-Ni 吸附剂吸附的氯也只占总氯的 4.94wt.% (LP) 和 10.16wt.% (VP); 对 PP/PVC, 有机氯浓度也高达 12800ppm (LP) 和 11100ppm (VP), 吸附剂所吸附的氯更少, 只占总氯的 3.96wt.% (LP) 和 9.25wt.% (VP)。

实验结果显示 Al-Ni 催化剂几乎没有脱氯效果

所以, Al-Ni 催化剂既不能催化裂解又不能有效脱氯, 氧化铝和氧化镍复合之后, 其性能并未加以改善, 反而使得 η -Al₂O₃ 原本具有的催化效果几乎消失, 氧化铝和氧化镍的复合是相互抑制的作用。

Table 4.6 Distribution of Cl in the Products Obtained from the Degradation of PVC Mixed Polyolefins into Oil Using Al-Ni Catalyst as Sorbent

	Contact mode	Cl content in oil(ppm)			Cl distribution (wt %)		
		Inorg.	Org.	Total	Liquid(L)	Gas(G)	Residue ^a
PE/PVC	No cata.	2500	3600	6100	3.95	95.89	0.16
	LP	3000	3000	6000	3.27	91.79	4.94
	VP	2000	2800	4800	2.22	87.62	10.16
PP/PVC	No cata.	3000	13500	16500	11.65	88.24	0.11
	LP	1900	12800	14700	8.42	87.62	3.96
	VP	2000	11100	13100	8.00	82.75	9.25

^a residue = 100 - (L+G)

4.2.3 铝钴复合催化剂 (Al-Co) 对含氯混合聚烯烃的催化及脱氯效果

PE/PVC (8g/2g)、PP/PVC (8g/2g) 和 PS/PVC (8g/2g) 三种聚烯烃样品分别在有 Al-Co 催化剂 2g 存在下进行降解, 降解温度分别为 420℃、380℃和 360℃。表 4.7 是降解液体、气体及残渣的收率。

对于 PE/PVC, 在 Al-Co 催化剂作用下, 反应时间从 840min 降低至 760min。但液体收率从 67.45wt.% 降低至 44.84wt.%, 而残渣量从 10.13wt.% 增加至 37.28wt.%。从碳原子数分布来看, n-C₁₂ 以下轻组分含量增加至 72.50wt.%, 平均碳原子数也相应降低为 10.4。从这些数据看, Al-Co 催化剂对 PE/PVC 有一些催化效果, 但催化效果比不上 Al-Zn 催化剂。图 4.10 是 PP/PVC 在 Al-Co 催化剂作用下的降解液体体积累积曲线。对于 PP/PVC, 在气相催化时, 具有比 Al-Zn 催化剂同样好的催化效果, 反应时间从无催化剂时的 880min 缩短降为 540min。图 4.11 为在 Al-Co 催化剂作用下 PP/PVC 降解液体产物的碳原子

数分布曲线。从图可知，n-C₄、n-C₅、n-C₆、n-C₇、n-C₈和n-C₉等组分含量都有较大的增加，平均碳原子数从10.4降至8.1，n-C₁₂以下的轻组分比例从无催化剂时的72.92 wt.%增加至95.03wt.%。

图4.12表示为PS/PVC在Al-Co催化剂作用下降解液体产物碳原子数分布曲线。对于PS/PVC，由图可知，虽然平均碳原子数只降低为8.2，但碳原子数的分布也有较明显的变化。在Al-Co催化剂的作用下，苯含量(n-C₄)从无催化剂时的0.18wt.%增至4.35wt.%，乙苯含量从0wt.%增加至28.37wt.%，而苯乙烯含量从68.06wt.%降至39.63wt.%，n-C₁₀组分则从14.93wt.%降至9.23wt.%。从反应时间来看，从无催化剂时的520min降为460min，但Al-Co催化剂不利于苯乙烯单体的生成。

Table 4.7 Products of Degradation of PE/PVC = 8/2(10 g) at 420 °C, PP/PVC = 8/2(10 g) at 380 °C, PS/PVC = 8/2(10 g) at 360 °C Using Al-Co as Catalyst into Oil

	catalyst contact mode	Product yield (wt %)			d ^c (g/mL)	C _{np}	Percnt of ≤ n-C ₁₂
		liquid (L)	Gas(G) ^a [HC ^b /HCl]	residue (R)			
PE/PVC	No cata.	67.45	22.42[54.70/45.30]	10.13	0.76	12.5	47.20
	VP	44.84	17.88[52.68/47.32]	37.28	0.76	10.4	72.50
PP/PVC	No cata.	72.68	18.77[50.01/49.99]	8.55	0.78	10.4	72.92
	VP	68.60	10.44[32.47/67.53]	22.76	0.75	8.1	95.03
PS/PVC	No cata.	60.52	20.12[51.69/48.31]	19.32	0.89	8.5	96.95
	VP	61.38	18.35[58.02/41.98]	20.27	0.90	8.2	97.92

^aG=100-(L+R). ^bgaseous hydrocarbon. ^cLiquid density.

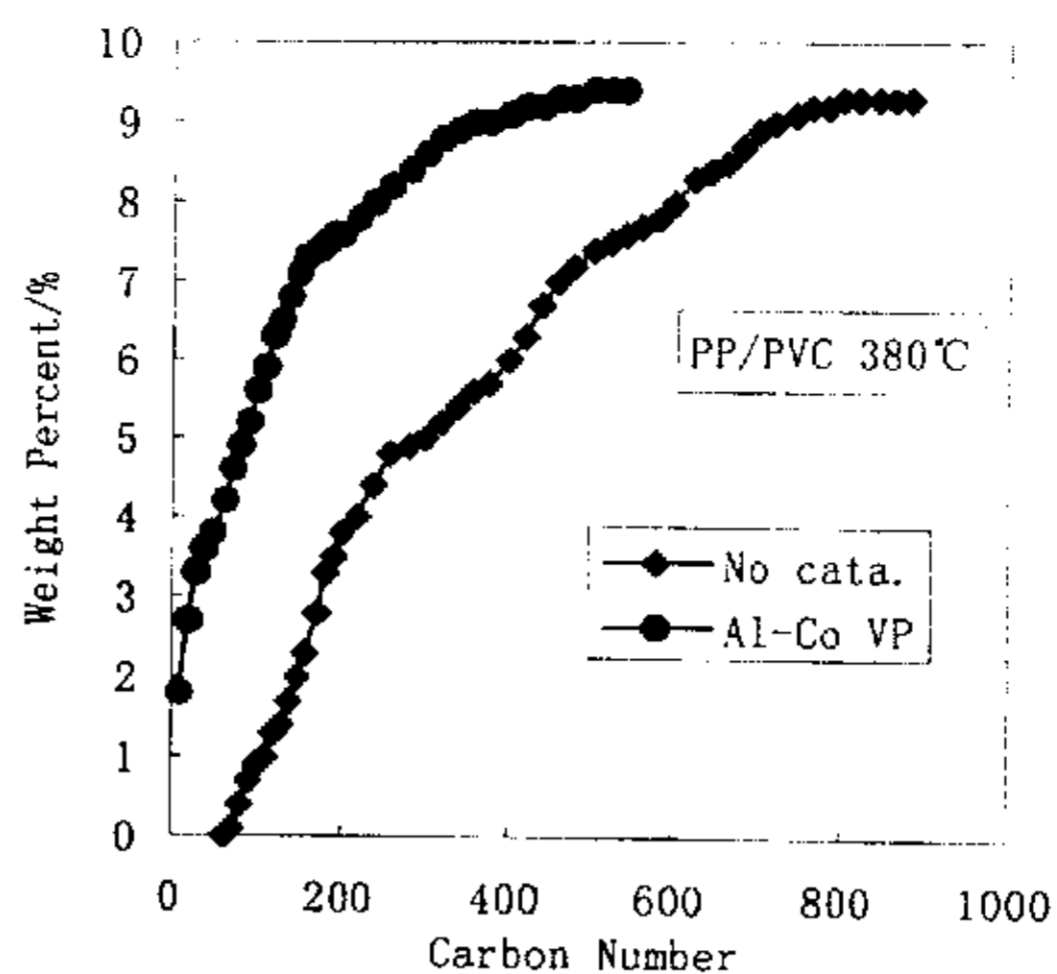


Figure 4.10 Cumulative volume of liquid products from thermal and catalytic degradation of PP/PVC using Al-Co as catalyst in vapor-phase contact

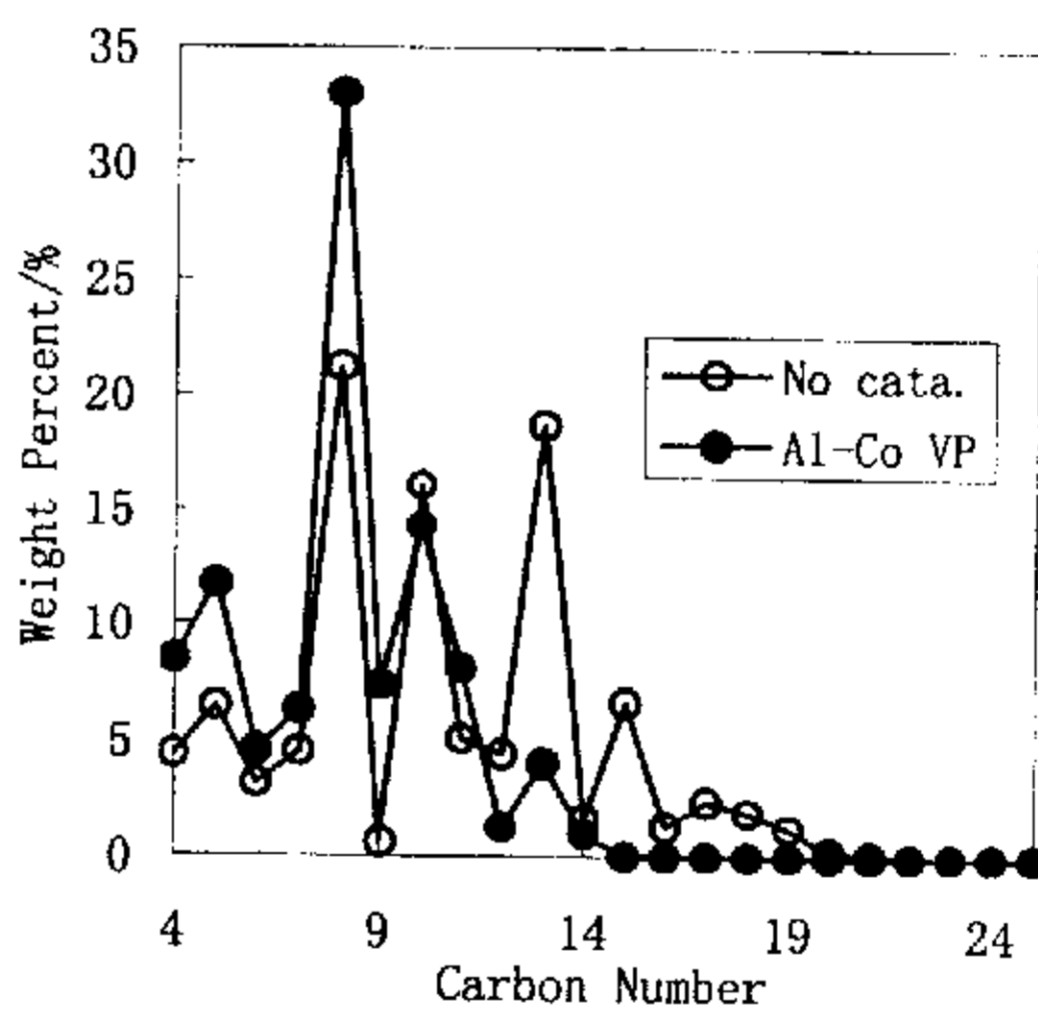


Figure 4.11 C-NP gram of liquid products from thermal and catalytic degradation of PP/PVC using Al-Co as catalyst in vapor-phase contact at 380°C

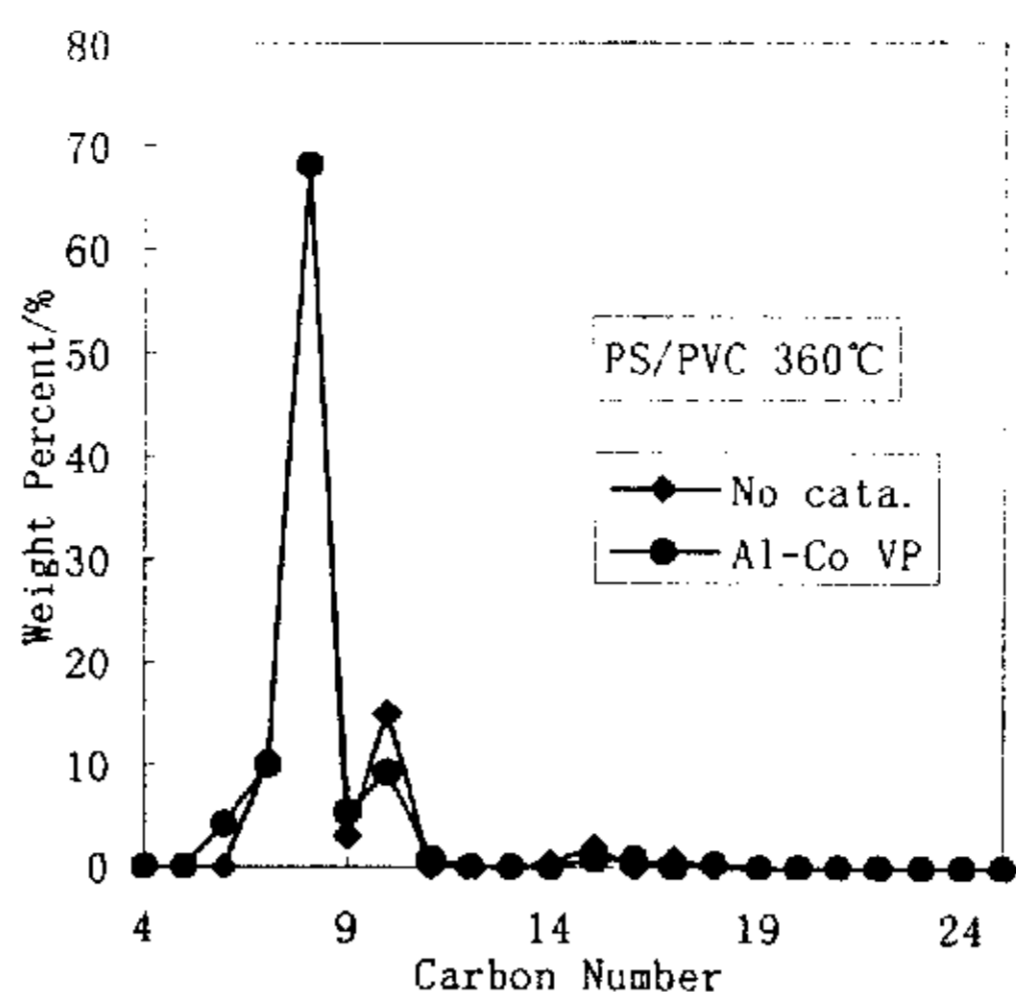


Figure 4.12 C-NP gram of liquid products from thermal and catalytic degradation of PS/PVC using Al-Co in vapor-phase contact at 360°C

表4.8 是以 Al-Co 催化剂作为脱氯固体吸附剂后产物中氯浓度及氯元素的

Table 4.8 Distribution of Cl in the Products Obtained from the Degradation of PVC Mixed Polyolefins into Oil Using Al-Co Catalyst as sorbent

	catalyst contact mode	Cl content in oil(ppm)			Cl distribution (wt %)		
		inorg.	org.	total	Liquid(L)	Gas(G)	residue ^a
PE/PVC	No cata.	2500	3600	6100	3.95	95.89	0.16
	VP	1700	2100	3800	1.65	79.83	18.52
PP/PVC	No cata.	3000	13500	16500	11.65	88.24	0.11
	VP	1500	8700	10200	6.77	66.23	27.00
PS/PVC	No cata.	3100	7800	10900	6.40	91.75	1.85
	VP	2700	5700	8400	5.01	72.72	22.27

^a residue = 100 - (L+G)

分布。由表可知，Al-Co 催化剂对含 PVC 混合聚烯烃降解产物的脱氯效果不明显。对 PE/PVC 降解，液体有机氯浓度降为 2200ppm，但 Al-Co 催化剂所

吸附的氯低于 20wt.%。对 PP/PVC 降解, 液体有机氯浓度也达到 8700ppm (VP), Al-Co 所吸附的氯低于 30wt.%, 气体中的氯大部分 (大于 60wt.%) 都没被吸收。对 PS/PVC 降解, Al-Co 所吸附的也只有 22.27wt.%, 有机氯浓度为 5700ppm。

实验结果显示, 将氧化铝和氧化钴复合后对含 PVC 的混合物气相接触有一些催化效果, 尤其对 PP/PVC 催化效果显著, 使降解速率增加, 降解液体产物轻组分降低, 平均碳原子数降低。但这种钴铝复合物对降解产物的脱氯效果不明显, 其吸附的氯元素远比 Al-Zn 催化剂低, 低于总氯的 30wt.%。

4.2.4 铝铁复合催化剂 (Al-Fe) 对含氯混合聚烯烃的催化及脱氯效果

PE/PVC (8g/2g)、PP/PVC (8g/2g) 两种聚烯烃样品分别在有 Al-Fe 催化剂 2g 存在下进行降解, 降解温度分别为 420℃ 和 380℃。表 4.9 是降解液体、气体及残渣的收率。表 4.10 是以 Al-Fe 催化剂作为脱氯吸附剂后产物中的氯元素分布。

从表 4.9 可知, 从催化效果来说, Al-Fe 催化剂液相接触对 PE/PVC 几乎没有催化效果, 使液体收率降低, 残渣量增加, 反应时间也达到 800min, 平均碳原子数达到 12.0, n-C₁₂ 以下组分只有 51.90wt.%。气相接触液体收率更加降低, 只有 30.15wt.%, 有一些催化效果, 但远低于 Al-Zn, 平均碳原子数有所降低为从 12.5 降低为 10.5, n-C₁₂ 以下组分增加为 65.48wt.%, n-C₇ 以下组分也从无催化剂时的 11.26wt.% 增加为 21.02wt.%。

对 PP/PVC, 液相接触毫无催化效果, 反应时间达到 800min, 平均碳原子数为 10.4, n-C₁₂ 以下组分含量反而降低为 61.83wt.%; 气相接触也几乎无催化效果, 平均碳原子数为 9.9, n-C₁₂ 以下组分含量也只有 70.38wt.%, 相比于 Fe₂O₃ 气相接触降解 (见表 3.7), 液体收率有所增加, 但平均碳原子数降低。

从脱氯效果来看 (表 10), 对 PE/PVC, Al-Fe 催化剂能脱除约一半的氯, 使有机氯浓度分别降至 1800ppm (LP) 和 1500ppm (VP), 但催化剂所吸附的氯只占总氯的 21.83wt.% (LP) 和 18.69wt.% (VP), 气体中的氯元素依然占到总氯的大部分, 为 76.03wt.% (LP) 和 80.40wt.% (VP)。对于 PP/PVC, Al-Fe 催化剂的脱氯效果也很不明显, 仅使有机氯分别降低至 9300ppm (LP) 和 7200ppm (VP), 催化剂所吸附的氯只有 24.57wt.% (LP) 和 33.16wt.% (VP),

大部分的氯仍以氯化氢的形式存在于气体中，分别为 67.99wt.% (LP) 和 60.74wt.% (VP)。

Table 4.9 Products of Degradation of PE/PVC = 8/2(10 g) at 420 °C, PP/PVC = 8/2(10 g) at 380 °C, PS/PVC = 8/2(10 g) at 360 °C Using Al-Fe as Catalyst into Oil

catalyst contact mode	Product yield (wt %)			d ^c (g/mL)	C _{np}	Percent of ≤n-C ₁₂	
	liquid (L)	Gas(G) ^a [HC ^b /HCl]	residue (R)				
PE/PVC	No cata.	67.45	22.42[54.70/45.30]	10.13	0.76	12.5	47.20
	LP	61.22	20.78[61.03/38.97]	18.00	0.77	12.0	51.90
	VP	30.15	51.09[83.24/16.76]	18.76	0.75	10.5	65.48
PP/PVC	No cata.	72.68	18.77[50.01/49.99]	8.55	0.78	10.4	72.92
	LP	66.65	14.29[49.32/50.68]	19.06	0.76	10.4	61.83
	VP	68.32	11.20[42.20/57.80]	20.48	0.74	9.9	70.38

^aG=100-(L+R). ^bgaseous hydrocarbon. ^cLiquid density.

Table 4.10 Distribution of Cl in the Products Obtained from the Degradation of PVC Mixed Polyolefins into Oil Using Al-Fe Catalyst as Sorbent

catalyst contact mode	Cl content in oil(ppm)			Cl distribution (wt %)			
	inorg.	org.	total	Liquid(L)	Gas(G)	residue ^a	
PE/PVC	No cata.	2500	3600	6100	3.95	95.89	0.16
	LP	1800	1800	3600	2.14	76.03	21.83
	VP	1600	1500	3100	0.91	80.40	18.69
PP/PVC	No cata.	3000	13500	16500	11.65	88.24	0.11
	LP	2200	9300	11500	7.44	67.99	24.57
	VP	2000	7200	9200	6.10	60.74	33.16

^a residue = 100 - (L+G)

实验结果显示, Al-Fe 催化剂 PE/PVC 和 PP/PVC 的裂解仍然无催化效果, 从脱氯效果看, 它具有中等的脱氯效果。Al-Fe 催化剂是由氧化铝和 Fe_2O_3 复合而成的, 在 3.2.3 节曾提到, Fe_2O_3 和氧化铝的脱氯效果都不好, 它们复合后脱氯效果也未得到改善, 反而使氧化铝本身具有的催化效果几乎完全消失。

4.2.5 铝镁复合催化剂 (Al-Mg) 对含氯混合聚烯烃的催化及脱氯效果

4.2.5.1 Al-Mg 催化剂对含 PVC 混合聚烯烃降解的催化作用

PE/PVC (8g/2g)、PP/PVC (8g/2g) 和 PS/PVC (8g/2g) 三种聚烯烃样品分别在有 Al-Mg 催化剂 2g 存在下进行降解, 降解温度分别为 420°C 、 380°C 和 360°C 。表 4.11 是降解液体、气体及残渣的收率。

Table 4.11 Products of Degradation of PE/PVC = 8/2(10 g) at 420°C , PP/PVC = 8/2(10 g) at 380°C , PS/PVC = 8/2(10 g) at 360°C Using Al-Mg as Catalyst into Oil

	catalyst contact mode	product yield (wt %)			d^c (g/mL)	C_{np}	Percent of $\leq n-C_{12}$
		liquid (L)	Gas(G) ^a [HC ^b /HCl]	residue (R)			
PE/PVC	No cata.	67.45	22.42[54.70/45.30]	10.13	0.76	12.5	47.20
	LP	61.14	19.30[96.89/3.11]	19.56	0.76	9.6	63.57
	VP	60.02	15.58[96.14/3.86]	24.40	0.75	11.2	59.00
PP/PVC	No cata.	72.68	18.77[50.01/49.99]	8.55	0.78	10.4	72.920
	LP	75.16	9.97[93.53/6.47]	14.87	0.75	8.8	84.21
	VP	65.18	9.64[93.31/6.69]	25.18	0.74	8.7	87.71
PS/PVC	No cata.	60.52	20.12[51.69/48.31]	19.32	0.89	8.5	96.95
	LP	61.20	7.55[86.32/13.68]	31.25	0.90	8.6	93.40
	VP	61.49	6.66[89.61/10.39]	31.85	0.90	8.1	98.80

^aG=100-(L+R). ^bgaseous hydrocarbon. ^cLiquid density.

图 4.13 是 Al-Mg 催化下的 PE/PVC 降解的体积累积曲线。相比无催化剂时的降解, Al-Mg 催化剂使 PE/PVC 降解速率增加, 在反应时间到达 200min 时, 降解液体体积从无催化剂时的 3.8mL 增加至 6.0mL, 整个反应时间缩短为

620min。图 4.14 为 Al-Mg 催化下的 PE/PVC 降解的碳原子数分布曲线。从碳原子分布来看，液相接触时 Al-Mg 催化剂有一些催化效果： $n-C_7$ 以下组分从 11.26wt.% 增加至 29.81wt.%， $n-C_{12}$ 以下组分含量从 47.20wt.% 增加至 63.57wt.%，平均碳原子数从 12.5 降至 9.6；在气相接触，反应时间缩短为 540min，但轻组分含量的降低不很明显， $n-C_{12}$ 以下组分含量仅为 59.00wt.%，而平均碳原子数仅为 11.2。

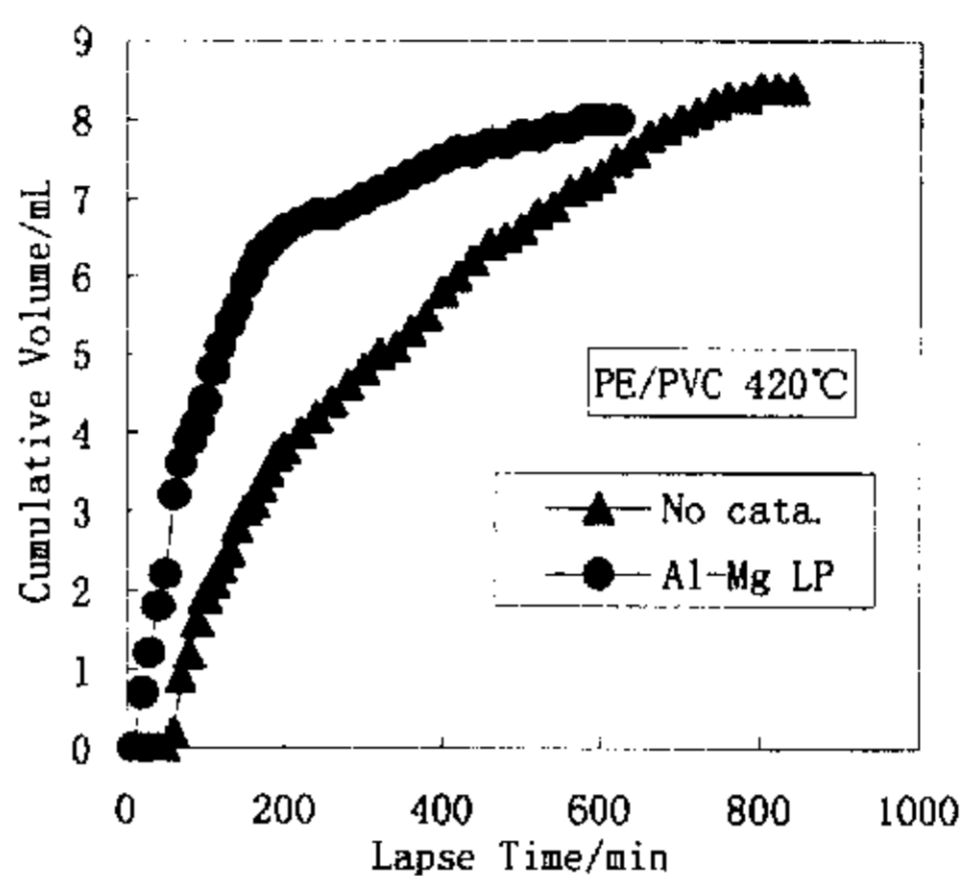


Figure 4.13 Cumulative volume of liquid products from thermal and catalytic degradation of PE/PVC using Al-Mg as catalyst at 420°C

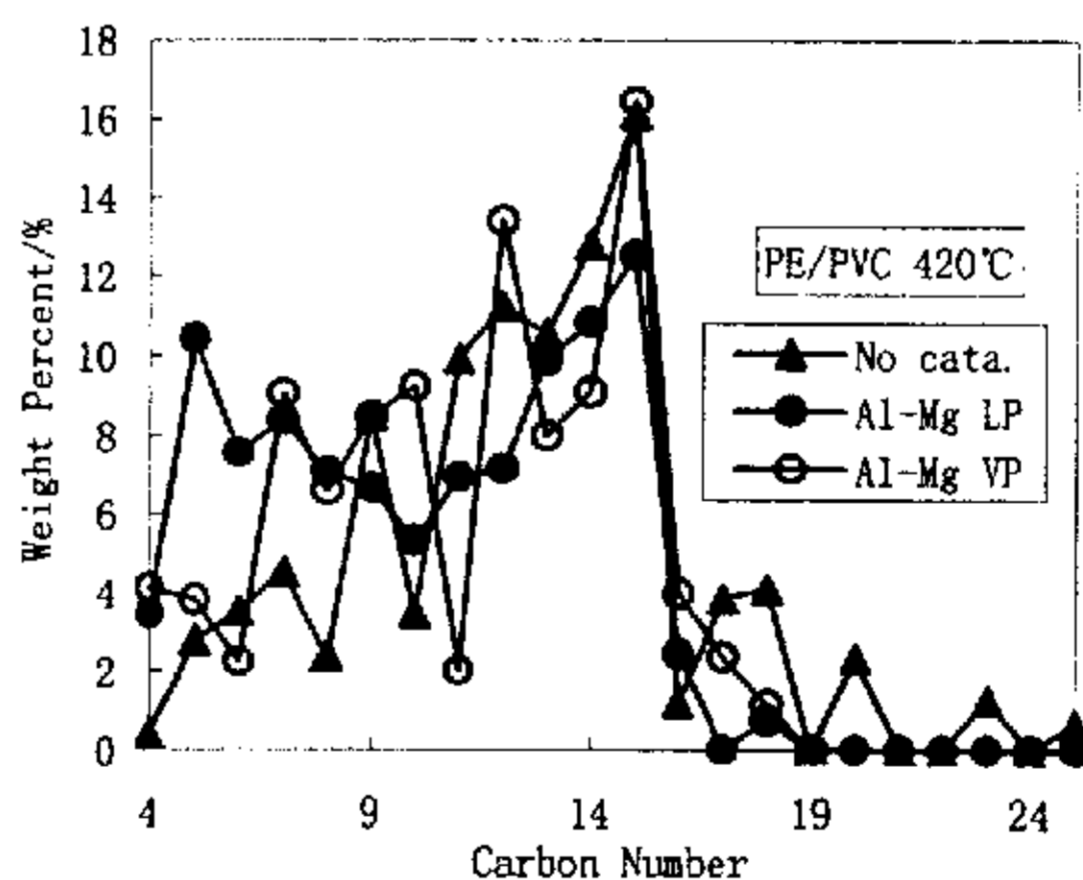


Figure 4.14 C-NP gram of liquid products from thermal and catalytic degradation of PE/PVC using Al-Mg catalyst at 420°C

对于 PP/PVC 降解, Al-Mg 催化剂具有良好的催化效果。图 4.15 为 PP/PVC 在 Al-Mg 催化剂作用下降解液体的体积累积曲线。在液相催化时, 反应速率加快很多, 在反应时间达到 200min 时, 降解液体产物体积已达 9.2mL, 而同一时间无催化剂时, 只有 3.8mL。图 4.16 为 PP/PVC 在 Al-Mg 催化剂作用下的碳原子数分布曲线。在液相接触时, 在 Al-Mg 作用下, 轻组分比例大为上升, n-C₅、n-C₆、n-C₇ 和 n-C₉ 组分有较大的增加, n-C₁₃ 高沸点组分则下降, n-C₇ 以下组分含量从 18.51wt.% 增加至 39.28wt.%, 平均碳原子数从 10.4 降为 8.8, n-C₁₂ 以下组分含量增加至 84.21wt.%。尤其难得的是, 在液体产物的轻组分含量增加的同时, 液体收率也增加, 甚至高于无催化剂时的液体收率, 达到 75.16wt.%。在气相催化时, 液体收率虽有所降低, 为 65.18wt.%, 但与其它复合催化剂相比, 液体收率还是较高。n-C₅ 和 n-C₆ 组分含量都有大量增加, n-C₇ 以下组分含量增加至 29.96wt.%, 尤其 n-C₄ 含量达到 11.00wt.%, 因而平均碳原子数降低至 8.7, n-C₁₂ 以下组分含量从 72.92wt.% 增加至 87.71wt.%。

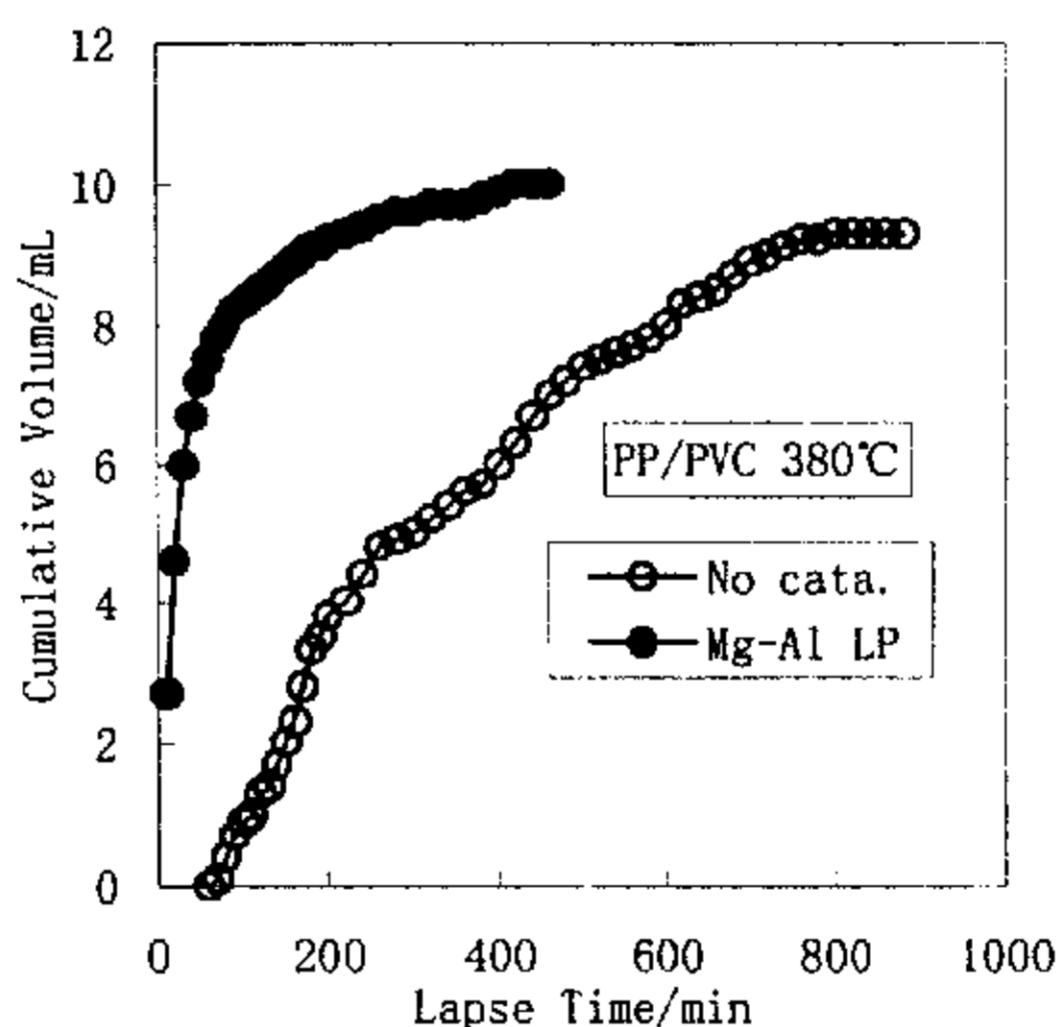


Figure 4.15 Cumulative volume of liquid products from thermal and catalytic degradation of PE/PVC using Al-Mg as catalyst at 380°C

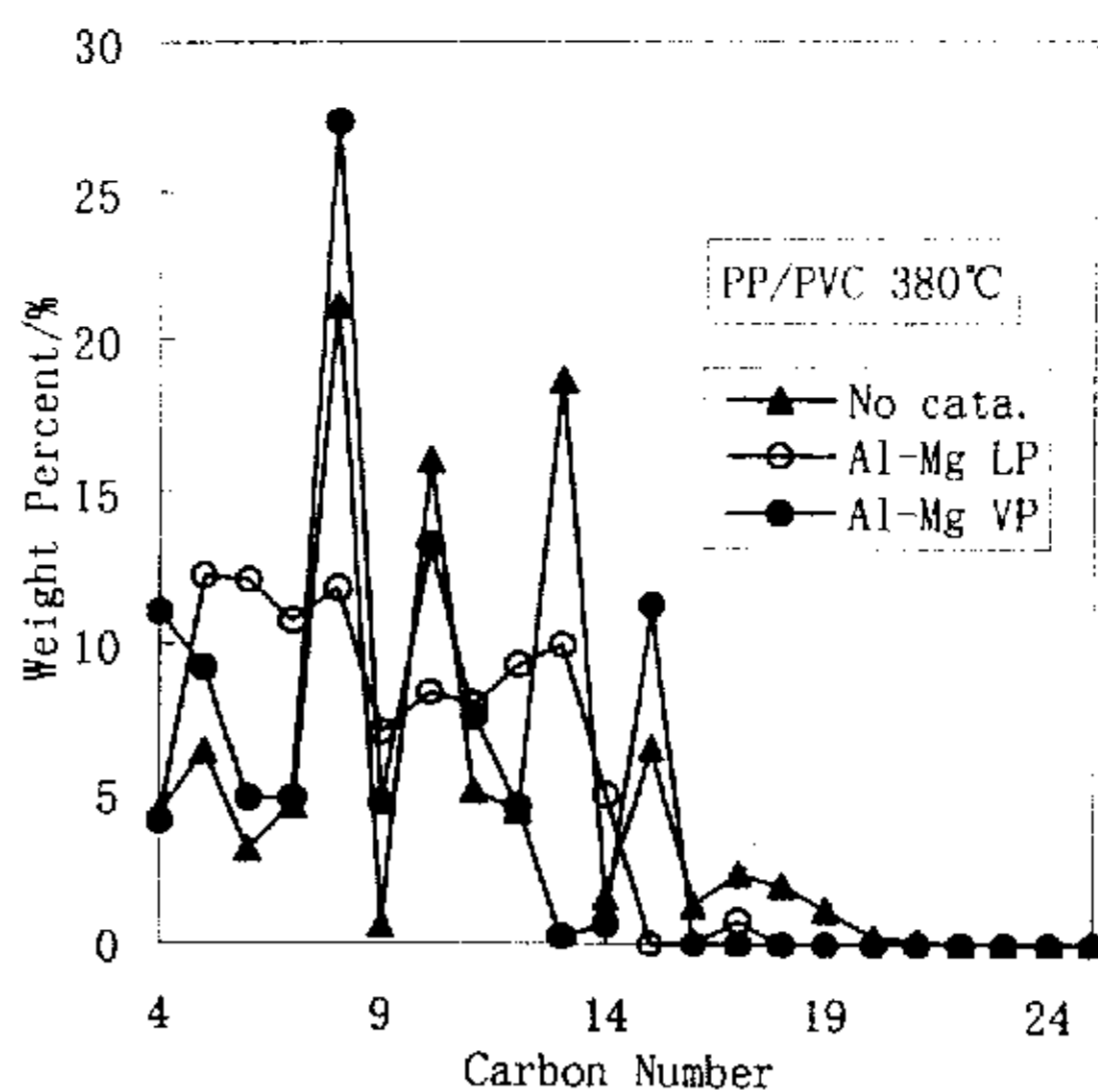


Figure 4.16 C-NP gram of liquid products from thermal and catalytic degradation of PE/PVC using Al-Mg catalyst at 380°C

图 4.17 为在 Al-Mg 催化剂作用下 PS/PVC 降解液体体积累积曲线。对于 PS/PVC，加入 Al-Mg 催化剂后，液相接触时，反应速率大为增加，在 200min 时，液体体积从无催化剂时的 5.0mL 增加到 6.5mL，整个催化降解反应只用了 300min。图 4.18 是在 Al-Mg 催化剂作用下 PS/PVC 降解液体碳原子数分布曲线。从碳原子分布看，在 Al-Mg 液相接触时，苯含量 (n-C₆) 从 0.18wt.% 增至 6.18wt.%，乙苯含量从 0wt.% 增加至 34.04wt.%，而苯乙烯含量降低为 20.97wt.%，平均碳原子数有所增加。在气相接触时，在 200min 时液体体积也达到 6.4mL，降解反应在 380min 后结束；从碳原子分布看，在 Al-Mg 作用下苯含量 (n-C₆) 增至 4.93wt.%，甲苯含量 (n-C₇) 有所降低，为 6.72wt.%，乙苯含量从 0wt.% 增加至 24.44wt.%，苯乙烯单体降低为 48.42wt.%，平均碳原子数也降低至 8.1。实验结果显示，尽管 Al-Mg 使得 PS/PVC 降解速率增加，平均碳原子数降低，但苯乙烯单体的生成量却降低。

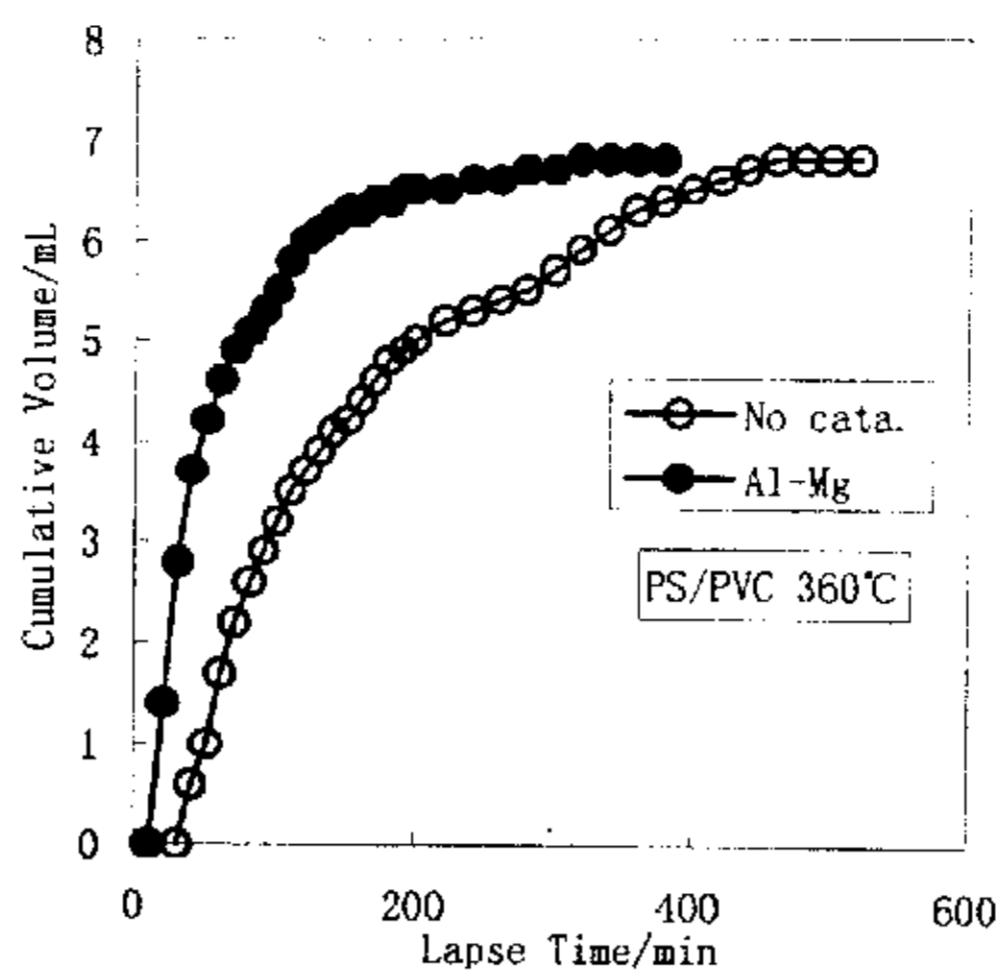


Figure 4.17 Cumulative volume of liquid products from thermal and catalytic degradation of PS/PVC using Al-Mg as catalyst at 360°C

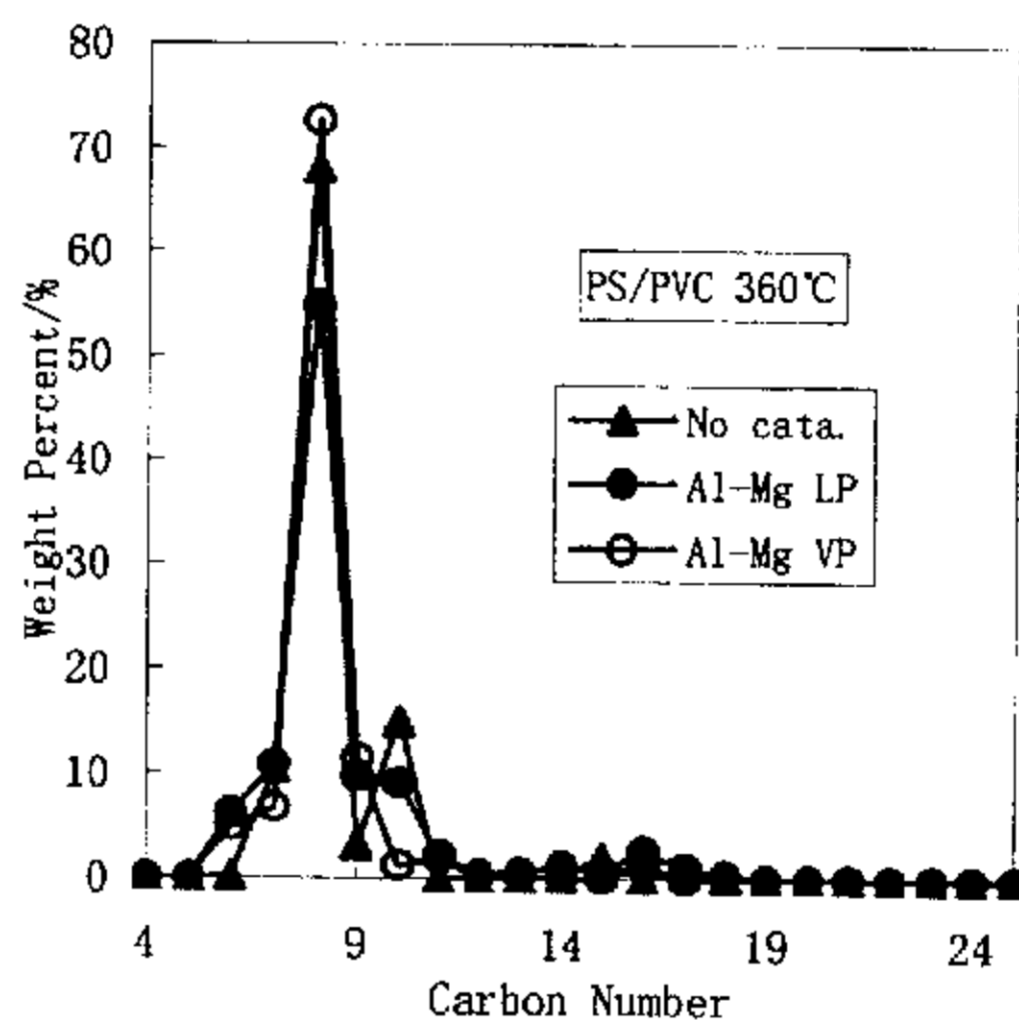


Figure 4.18 C-NP gram of liquid products from thermal and catalytic degradation of PS/PVC using Al-Mg catalyst at 360°C

综上所述，Al-Mg 催化剂对 PE/PVC 催化效果相对较弱，对 PP/PVC 有较强的催化效果；对 PS/PVC 能显著增加反应速率，但却不利于苯乙烯单体的生成。

4.2.5.2 Al-Mg 催化剂对含 PVC 混合聚烯烃的脱氯效果

当 Al-Mg 在作为降解催化剂时,同时考查了其在液相或在气相时作为固体吸附剂的脱氯效果。降解产品中的氯元素分布及氯浓度见表 4.12。

对于 PE/PVC,液体有机氯浓度分别降至 1000ppm (LP) 和 900ppm (VP),无机氯降至 1000ppm;液体氯的含量降至总氯的 1.19wt.%和 1.11wt.%,气体中的氯降至总氯的 5.67wt.%,吸附剂吸附的氯分别达到总氯的 93.14wt.% (LP) 和 93.22 (VP)。对于 PP/PVC,液体氯浓度降低的趋势更加明显,无机氯分别降为 1500ppm(LP)和 1300ppm(VP),有机氯浓度降为 3900ppm(LP)和 3100ppm (VP);液体氯降至总氯的 3.94wt.% (LP) 和 2.78wt.% (VP),气体中的氯也降至总氯的 6.09wt.%,吸附剂所吸附的氯分别增加至总氯的 89.97wt.%和 91.13wt.%。对于 PS/PVC,液体氯浓度同样降低,液体氯和气体氯占总氯的比例也降低,同时,吸附剂吸附了大部分的氯。

实验结果显示,Al-Mg 催化剂作为脱氯固体吸附剂,能起到较好的脱氯效果。

Table 4.12 Distribution of Cl in the Products Obtained from the Degradation of PVC Mixed Polyolefins into Oil Using Al-Mg Catalyst as Sorbent

	contact mode	Cl content in oil(ppm)			Cl distribution (wt %)		
		inorg.	org.	total	Liquid(L)	Gas(G)	residue ^a
PE/PVC	No cata.	2500	3600	6100	3.95	95.89	0.16
	LP	1000	1000	2000	1.19	5.67	93.14
	VP	1000	900	1900	1.11	5.67	93.22
PP/PVC	No cata.	3000	13500	16500	11.65	88.24	0.11
	LP	1500	3900	5400	3.94	6.09	89.97
	VP	1300	3100	4400	2.78	6.09	91.13
PS/PVC	No cata.	3100	7800	10900	6.40	91.75	1.85
	LP	2000	1900	3900	2.32	9.75	87.93
	VP	1000	1400	2400	1.49	6.53	91.98

^a residue = 100 - (L+G)

4.2.5.3 Al-Mg 催化剂对四种烯烃混合的作用

为了研究聚烯烃之间的相互作用,将 PE、PP、PS 和 PVC 按 1:1:1:1 的比例混合成 10g 样品,并在 420℃ 下进行降解,然后考查 Al-Mg 催化剂对其降解的影响,Al-Mg 催化剂的加入量为 2g。图 4.19 为液体累积体积曲线图,图 4.20 为液体产物碳原子分布图,表 4.13 为降解产物产率,表 4.13 为降解产物氯元素分布。

将四种聚烯烃混合后,从液体产物的碳原子分布看,并非几种聚烯烃的简单组合,相互之间发生了较大的相互作用,例如在 n-C₄ 只有 0.50wt.%。即使是单独 PE 热降解也需要 700min 才能完成,但几种聚合物混合物在 420℃ 时反应时间加快到只用 440min 就完成反应,同时液体收率下降到 51.46wt.%。

加入 Al-Mg 催化剂后,反应速率明显增加,在 200min 时,无催化剂时的液体体积为 5.5mL,而加入催化剂后,在同一时间条件达到 6.9mL,整个反应时间缩短为 340min。降解液体产物收率从 51.46wt.% 增加为 59.94wt.%,而残渣量则相应减少至 17.42wt.%,加入催化剂后,n-C₄、n-C₅、n-C₆ 和组分的量都得以大量增加。轻组分含量的增加主要来自 n-C₇ 以下组分的增加,结果 n-C₇ 以下组分从 17.24wt.% 增加至 32.57wt.%,n-C₁₂ 以下组分从 77.63wt.% 增加至 88.93wt.%,因而平均碳原子数从 9.5 降为 8.2。

Table 4.13 Products of Thermal and Catalytic Degradation of PE/PP/PS/PVC = 1/1/1/1(10 g) Using Al-Mg as Catalyst at 420 °C

Catalyst contact mode	product yield (wt %)			d ^c (g/mL)	C _{np}	Percent of ≤n-C ₁₂
	Liquid (L)	Gas(G) ^a [HC ^b /HCl]	residue (R)			
No cata.	51.46	25.50[63.07/36.93]	23.04	0.83	9.5	77.63
LP	59.94	22.64[95.78/4.22]	17.42	0.81	8.2	88.98

^aG=100-(L+R). ^bgaseous hydrocarbon. ^cLiquid density.

同时,加入 Al-Mg 催化剂后,有效地降低了产物中的氯含量。其中有机

氯浓度从 8100ppm 降低至 1900ppm, 液体氯从总氯的 4.12wt.% 降低为 1.40wt.%, 气体氯从总氯的 71.13.wt% 降低为 7.22.wt%, Al-Mg 催化剂所吸附的氯占到总氯的 91.38wt.%。

Table 4.14 Distribution of Cl in the Products Obtained from the Degradation of PE/PP/PS/PVC into Oil Using Al-Mg Catalyst as Sorbent

contact mode	Cl content in oil(ppm)			Cl distribution (wt %)		
	Inorg.	Org.	Total ^a	Liquid(L)	Gas(G)	Residue ^a
No cata.	2200	8100	10300	4.12	71.13	24.75
LP	1100	1900	3000	1.40	7.22	91.38

^a residue = 100 - (L+G)

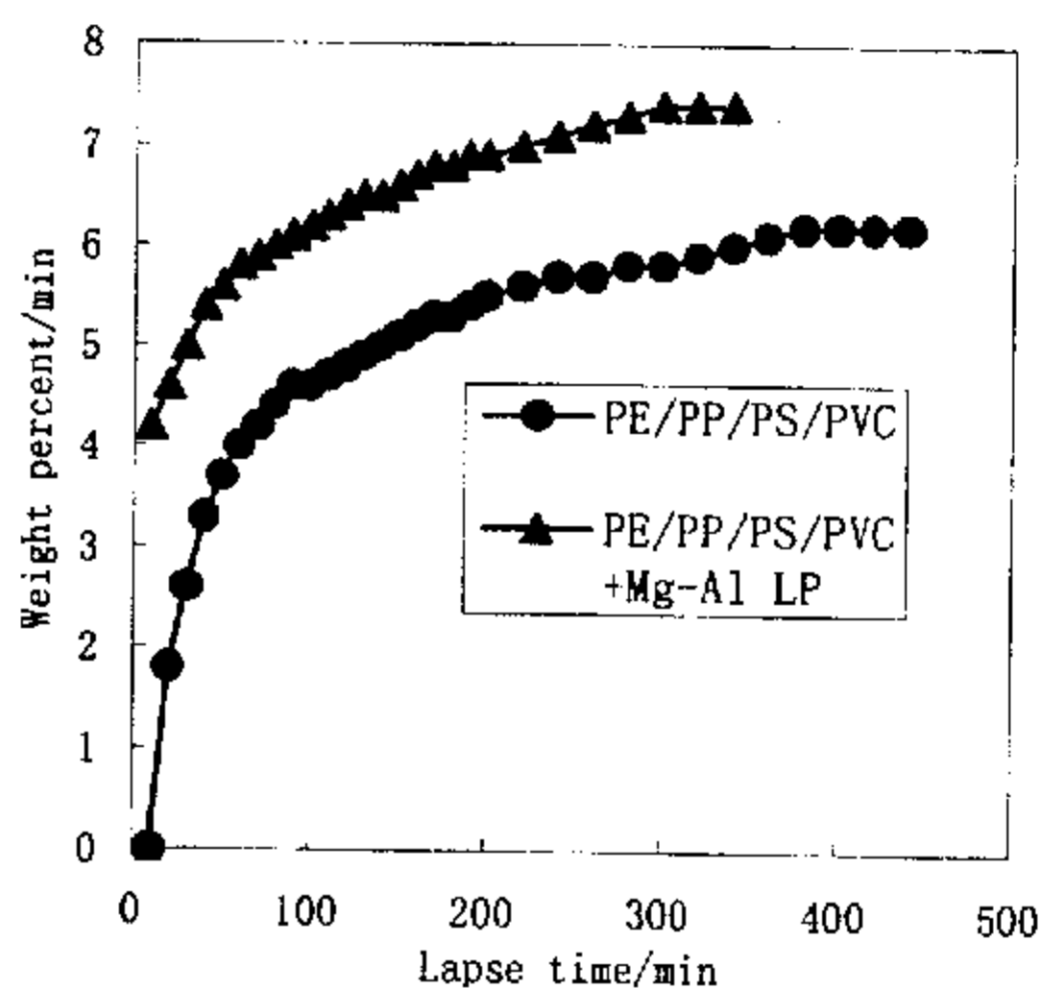


Figure 4.19 Cumulative volume of liquid products from thermal and catalytic degradation of PVC mixed polyolefins using Al-Mg as catalyst at 420°C

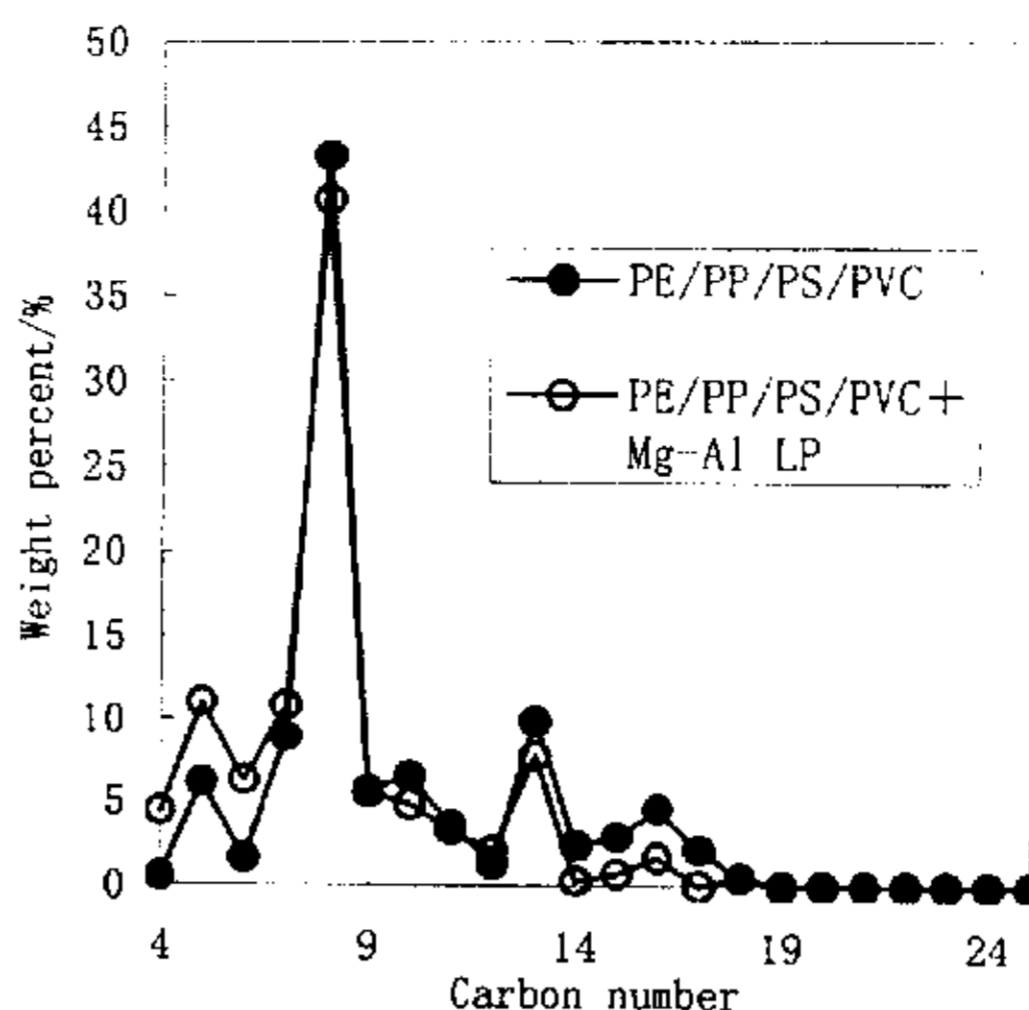


Figure 4.20 C-NP gram of liquid products from thermal and catalytic degradation of PE/PP/PS/PVC by using Al-Mg as catalyst at 420 °C

4.2.5.4 Al-Mg 催化剂和氧化铝及氧化镁的脱氯效果比较

如前所述，铝-镁复合固体催化剂是将 Al_2O_3 与 MgO 通过氨水共沉淀法复合而成，从以上内容可知，这种催化剂同时具有催化裂解和脱氯的效果。为了考查这种双重的效果是否仅仅是氧化铝和氧化镁两种氧化物效果的简单加和，我们按照制备 Al-Mg 复合催化剂相同的制备方法分别合成了 Al_2O_3 与 MgO ，将 2g Al_2O_3 与 2g MgO 分别置于 PP/PVC 气相接触反应体系并和 Al-Mg 催化剂的催化效果对比。同时我们将 Al_2O_3 与 MgO 按照 1:1 物质的量配比制成机械混合物，并把这种机械混合物的催化及脱氯效果和 Al-Mg 催化剂加以对比。实验结果如表 4.15 和 4.16 所示。

可以看出， MgO 表现出了较强的脱氯能力，有机氯浓度降为 5600ppm，其吸附的氯元素占到总氯的 67.37wt.%；但从碳原子数分布来看，不具有催化能力：平均碳原子数高达 10.3， $n\text{-C}_{12}$ 以下组分含量只有 73.63wt.%。由前所述（4.2.1.3）， Al_2O_3 表现出了较强的催化能力，但却几乎不具有脱氯能力。对于氧化镁和氧化铝的机械混合物，与氧化铝相比，催化效果有很大下降，平均碳原子数降为 9.5， $n\text{-C}_{12}$ 以下的组分含量也降为 73.79wt.%；同时脱氯活性相比氧化镁，也有所下降，液体有机氯浓度为 6400ppm，化合物吸附的氯元素下降到

总氯的 50.62wt.%。另一方面，可以看到铝-镁复合催化剂表现出比氧化镁更强的脱氯能力，比氧化镁氧化铝机械混合物强得多的催化和脱氯能力，表明这种复合催化剂并不是二种氧化物简单的机械混合。由此可见，Al-Mg 复合催化剂通过将 Al₂O₃ 与 MgO 复合，从而不仅具有了催化裂解能力，还具有比单独氧化镁更强的脱氯能力。

Table 4.15 Product Yields of Degradation of PP/ PVC (8/2) Mixture (10 g) Using Al-Mg, Al₂O₃ and MgO in Vapor-Phase Contact at 380 °C

Cl sorbent	product yield (wt %)			d ^c (g/mL)	C _{np}	Percent of ≤n-C ₁₂
	liquid (L)	Gas(G) ^a [HC ^b /HCl]	residue (R)			
thermal	72.68	18.77[50.01/49.99]	8.55	0.78	10.4	72.92
Al-Mg	65.18	9.64[93.31/6.69]	25.18	0.74	8.7	87.71
Al ₂ O ₃	64.05	20.92[58.10/41.90]	15.03	0.74	7.8	96.16
MgO	49.92	35.77[78.57/21.43]	14.31	0.78	10.3	73.63
Al-Mg _m	61.42	26.51[82.29/17.71]	12.07	0.74	9.5	73.79

^aG=100-(L+R). ^bgaseous hydrocarbon. ^cLiquid density.

Al-Mg_m = mechanical mixture of Al₂O₃ and MgO.

如前所述，氧化铝的晶体结构为 η-Al₂O₃，在用 XRD 对氧化镁和铝-镁复合催化剂检测后，发现 Al-Mg 的晶体结构除了与 η-Al₂O₃ 和氧化镁部分相似外，还有一种新的晶体结构，这种 MgO-Al₂O₃ 有些类似与镁铝尖晶石结构，从实验结果来看，它的存在似乎更加协同了氧化镁的脱氯作用，使得脱氯活性得以保持并加强。

Table 4.16 Cl Distribution in Products and Catalyst for Degradation of PP/ PVC(8/2) Mixture (10 g) Using Al-Mg, Al₂O₃ and MgO in Vapor-Phase Contact at 380°C

Cl sorbent	Cl content in oil(ppm)			Cl distribution (wt %)		
	Inorg.	org.	Total	Liquid(L)	Gas(G)	Residue ^a
thermal	3000	13500	16500	11.65	88.24	0.11
Al-Mg	1300	3100	4400	2.78	6.09	91.13
Al ₂ O ₃	1900	11100	13000	8.10	82.75	9.15
MgO	2000	5600	7600	3.68	28.95	67.37
Al-Mg _m	2100	6400	8500	5.07	44.31	50.62

^a residue = 100 - (L+G). Al-Mg_m = mechanical mixture of Al₂O₃ and MgO.

4.2.6 铝铜复合催化剂 (Al-Cu) 对含氯混合聚烯烃催化及脱氯效果

PE/PVC (8g/2g)、PP/PVC (8g/2g) 和 PS/PVC (8g/2g) 三种聚烯烃样品分别在 Al-Cu 催化剂 2g 存在下进行降解, 降解温度分别为 420°C、380°C 和 360°C。表 4.17 是降解液体、气体及残渣的收率。

Al-Cu 催化剂从催化效果看, 对于 PE/PVC 降解, 气相接触无催化效果, 平均碳原子数为 12.4, n-C₁₂ 以下组分含量仅为 46.28wt.%。图 4.21 是在 Al-Cu 催化下 PP/PVC 降解的液体产物的碳原子数分布曲线。由图可知, 对于 PP/PVC, 气相接触有较强的催化效果, 平均碳原子数降低至 8.2, n-C₁₂ 以下组分含量猛增至 96.27wt.%, 催化效果比 Al-Zn 催化剂更好, 并且反应时间也降低至 680min。对于 PS/PVC, 从碳原子数分布上, n-C₁₀ 组分从 14.93wt.% 降至 0.19wt.%, 这导致平均碳原子数降低为 8.1, 反应速率加快, 总反应时间降低为 350min。和我们制备的其它复合催化剂不同的是, 与 PS/PVC 热降解相比, Al-Cu 催化剂没有使降解液体产物中苯乙烯单体的含量降低(苯乙烯单体含量依然为 68.38wt.%)。

表 4.18 是以 Al-Cu 催化剂作为脱氯吸附剂时在产物中氯元素的分布。从表上可看出, Al-Cu 催化剂无论是气相接触还是液相接触, 都只有很小的脱氯效果。对 PE/PVC, Al-Cu 液相接触时有机氯浓度为 3000ppm, 大部分的氯元

素仍然存在于气体中,达到总氯的 89.87wt.%, Al-Cu 吸附剂只吸附了 7.83wt.% 的氯元素。在气相接触时, Al-Cu 吸附的氯元素更少一些,只有 5.01wt.%, 气体中的氯达到总氯的 92.41wt.%. 对 PP/PVC, 吸附剂只吸附了不到 4wt.% 的氯 (3.13wt.%和 3.12wt.%), 有机氯也在 10000ppm 左右。对 PS/PVC, 脱氯效果也不好, Al-Cu 催化剂所吸附的氯只占总氯的 5.71wt.%。

Table 4.17 Products of Degradation of PE/PVC = 8/2(10 g) at 420 °C, PP/PVC = 8/2(10 g) at 380 °C, PS/PVC^a = 8/2(10 g) at 360 °C Using Al-Cu as Catalyst into Oil

	catalyst contact mode	product yield (wt %)			d ^c (g/mL)	Cnp	Percent of ≤ n-C ₁₂
		liquid (L)	Gas(G) ^a [HC ^b /HCl]	residue (R)			
PE/PVC	No cata.	67.45	22.42[54.70/45.30]	10.13	0.76	12.5	47.20
	VP	57.76	31.94[69.35/30.65]	10.30	0.76	12.4	46.28
PP/PVC	No cata.	72.68	18.77[50.01/49.99]	8.55	0.78	10.4	72.92
	VP	57.75	13.53[29.25/70.75]	28.72	0.75	8.2	96.27
PS/PVC	No cata.	60.52	20.12[51.69/48.31]	19.32	0.89	8.5	96.95
	VP	56.96	25.34[62.36/37.64]	17.61	0.89	8.1	99.37

^aG=100-(L+R). ^bgaseous hydrocarbon. ^cLiquid density.

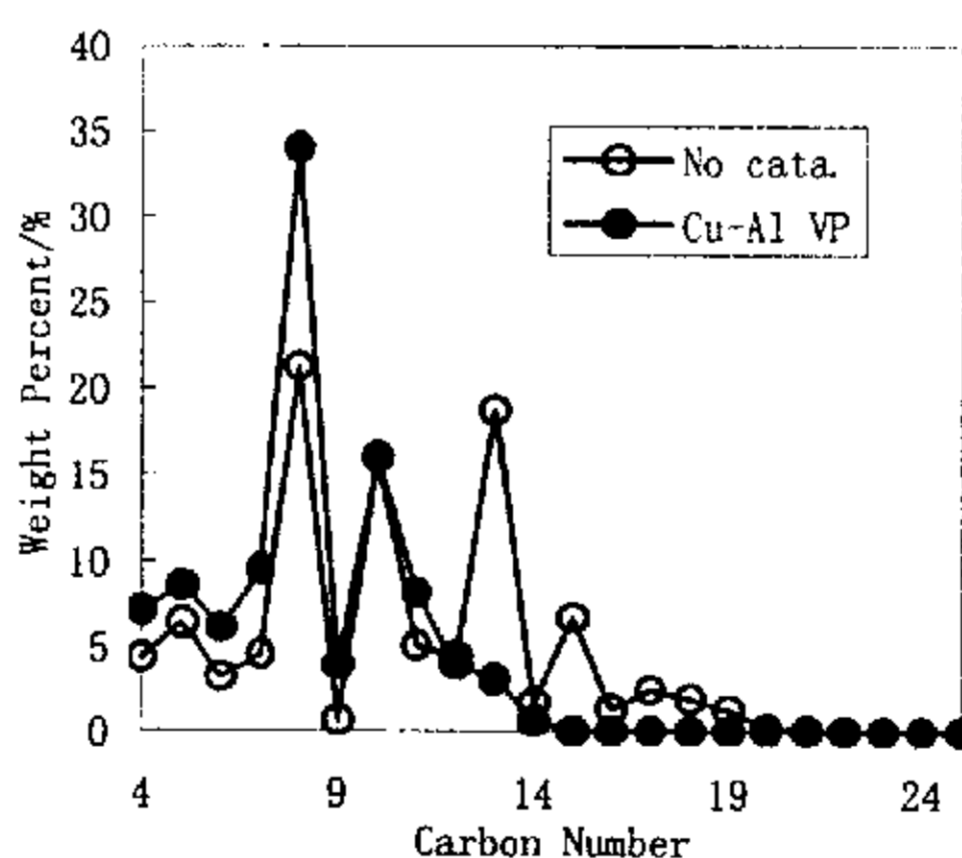


Figure 4.21 C-NP gram of liquid products from thermal and catalytic degradation of PP/PVC using Al-Cu as catalyst in vapor-phase contact at 360 °C

Table 4.18 Distribution of Cl in the Products Obtained from the Degradation of PVC Mixed Polyolefins into Oil Using Al-Cu Catalyst as Sorbent

	catalyst contact mode	Cl content in oil(ppm)			Cl distribution (wt %)		
		inorg.	org.	total	Liquid(L)	Gas(G)	residue ^a
PE/PVC	No cata.	2500	3600	6100	3.95	95.89	0.16
	LP	1800	3000	4800	2.30	89.87	7.83
	VP	1800	2800	3600	2.58	92.41	5.01
PP/PVC	No cata.	3000	13500	16500	11.65	88.24	0.11
	LP	2100	9200	11300	7.00	89.87	3.13
	VP	2000	10500	12500	7.01	89.87	3.12
PS/PVC	No cata.	3100	7800	10900	6.40	91.75	1.85
	VP	2000	6000	8000	4.42	89.87	5.71

^a residue = 100 - (L+G)

综上所述，氧化铝和氧化铜复合而成的 Al-Cu 催化剂几乎起不到的脱氯效果，但其对 PP/PVC 降解，有很好的催化效果。对 PS/PVC 气相接触也有催化效果，同时没有使液体产物中苯乙烯单体的含量降低。

4.3 小结

以 Al₂O₃ 为载体制备出复合固体催化剂，与单独的氧化铝和金属氧化物相比，复合催化剂对含 PVC 混合聚烯烃降解的催化及脱氯效果有所不同。在所制备的催化剂中，Al-Zn 催化剂和 Al-Mg 催化剂同时具有降解催化剂和高效脱氯剂的作用，即在使降解速率增加，液体产品中轻组分含量增加，平均碳原子数降低的同时，吸附了大部分的氯元素，使液体和气体产品中的氯元素大幅度降低，并大幅降低有机氯浓度。除 Al-Zn 和 Al-Mg 催化剂外，其它复合催化剂的脱氯效果都不明显。另外，Al-Co 催化剂和 Al-Cu 催化剂对于 PP/PVC 的气相接触降解具有良好的催化作用。

结 语

常压下在玻璃反应器中考查了 PVC 对聚烯烃 (PE、PP、PS) 热降解的影响。与单独聚烯烃的降解相比, 加入 PVC 后, 反应速率降低, 反应时间延长, 液体收率减少。对 PE/PVC, 降解液体产品中重组分增加而轻组分减少, 平均碳原子数减少。对 PP 和 PS, PVC 促进了二者的深度裂解, 使轻组分含量增加, 平均碳原子数降低。同时, 加入 PVC 后, 在体系中形成了有机氯化物, 有机氯化物可能是由聚烯烃降解产物在高温下和 PVC 降解的氯化氢气体反应生成。

采用 ZSM-5 分子筛作为催化剂对含 PVC 混合聚烯烃的降解研究表明, ZSM-5 分子筛能显著的提高混合聚烯烃降解的反应速率, 降低液体产品中重组分含量, 增加其中的轻组分的含量, 并使平均碳原子数降低。采用铁氧化物作为脱氯固体吸附剂对含 PVC 混合聚烯烃进行了脱氯研究。结果表明, α -FeOOH 和 Fe_3O_4 具有良好的脱氯效果, 而 Fe_2O_3 不具有明显的脱氯能力。

制备了以 Al_2O_3 为载体的新型复合固体吸附剂, 并考查了它们对含 PVC 混合聚烯烃降解的催化及脱氯效果。在所制备的催化剂中, Al-Zn 催化剂和 Al-Mg 催化剂同时具有降解催化剂和脱氯剂的作用, 即在使降解速率增加, 液体产品中轻组分含量增加, 平均碳原子数降低的同时, 吸附了大部分的氯元素, 使液体和气体产品中的氯元素大幅度降低, 并大幅降低有机氯浓度。除 Al-Zn 和 Al-Mg 催化剂外, 其它复合催化剂的脱氯效果都不明显。另外, Al-Co 催化剂和 Al-Cu 催化剂对于 PP/PVC 的气相接触降解具有良好的催化作用。

参考文献

- [1] 杨惠娣. *中国塑料*, 1998, 12: 1
- [2] Williams, P. T.; Williams, E. A. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1999,51: 107
- [3] Ramdoss, P. K.; Tarrer, A. R. *Fuel* 1998, 77: 293
- [4] Saito, K.; Narita, H. Studies on the dechlorination and oil-production technology of waste plastics with high efficiency. *ISFR'99 The 1st International Symposium On Feedstock Recycling of Plastics, Sendai, Japan, Oct.31-Nov.3, 1999*, PP 5-8
- [5] 黄发荣, 陈涛, 沈学宁等. *高分子材料的循环利用*. 北京: 化学工业出版社, 2000年
- [6] 徐僖. *化学世界*, 1998, 39 (增刊): 6
- [7] Summers, J. W.; Mikofalvy, B. K.; Wooton, G. V. *et al. J. Vinyl. Technol.* 1990, 12: 154
- [8] Matthews, V. *Plast. Rubber Comps. Process. Appl.* 1993, 19: 197
- [9] Dunlap, W. J.; Shew, D. C.; Scalf, M. R. *et al.* In: "Isolation and Identification of Organic Contaminants in Groundwater", By Keith L H (editor). Ann Arbor Science Publications: Ann Arbor. MI, 1976. 457-477
- [10] 黄发荣. *高分子材料科学与工程*, 1997, 13: 132
- [11] 黄发荣. *化工进展*, 1998, 17: 44
- [12] 毕明树, 王淑兰, 丁信伟. *节能* 2000, 13: 40-41
- [13] Lamantia, F. P. *Polym. Degrad. Stab.* 1992, 37: 145
- [14] US EPA. Characterization of municipal solid waste in the United States 1990 update. EPA 530-SW-90-042. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1990.
- [15] Braun, D. *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27: 2171
- [16] Englemann, M. *Angew Makromol. Chem.* 1997,244: 1
- [17] Kastner, H.; Kaminsky, W. *Hydrocarbon Process.* 1995,74: 109
- [18] Ng, SH.; Seoud, H.; Stanciulesu, M.; Sugimoto, Y. *Energy Fuels* 1995,9: 735
- [19] Covett, S.; Berruti, F.; Behie, L.A. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997,36: 4436
- [20] Milne, J. B.; Behie, L. A.; Berruti, F. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 1999, 51: 57
- [21] McCaffrey, W. C.; Kamal, M. R.; Cooper, D. G. *Polym. Degrad. Stab.* 1995, 47:133
- [22] Sakata, Y.; Uddin, Md. A.; Muto, A. *et al. Polym. Recycling* 1996, 2: 309
- [23] Sakata, Y.; Uddin, Md. A.; Muto, A. *et al. Chem. Lett.* 1996:245
- [24] Uddin, Md. A.; Koizumi, K.; Murata, K. *et al. Polym. Degrad. Stab.* 1997, 56:37
- [25] Sakata, Y.; Uddin, Md. A.; Muto, A. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 1999, 51: 135
- [26] Sakata, Y.; Uddin, Md. A.; Muto, A. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 1997, 43: 15
- [27] Ochoar, R.; Woert, H. V.; Lee, W. H. *et al. Fuel Process Technol.* 1996,49: 119

- [28] Ding, W.; Liang, J.; Anderson, L. L. *Energy & Fuel* 1997,36: 5118
- [29] Ding, W.; Liang, J.; Anderson, L. L. *Fuel Process Technol.* 1997, 51: 47
- [30] Sharratt, P. N.; Lin, Y. H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36: 5118
- [31] Aguado, J.; Serrano, D. P.; Escola, J. M. *et al. Polym. Degrad. Stab.* 2000,69: 11
- [32] Mordi, R. C.; Fields, R.; Dwver, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1994, 29: 45
- [33] Zhao, W.; Hasegawa, S.; Fujita, J. *et al. Polym. Degrad. Stab.* 1996, 53: 129
- [34] Cardona, S. C.; Corma, A. *Appl. Catalysis B: Environ.* 2000, 25: 151
- [35] Westerhout, R. W. J.; Kuipers, J. A. M.; Vanswaaij, W. P. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998,37: 841
- [36] Luo, G.; Suto, T.; Yasu, S. *et al. Polym. Degrad. Stab.* 2000,70: 97
- [37] Serrano, D. P.; Aguado, J.; Escolar, J. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000,39:1177
- [38] Zhang, Z.; Hirose, T.; Nishio, S. *et al. Spec. Rubl. R. Soc. Chem.* 1997,191: 214
- [39] Brophy, J. H.; Hardman, S.; Wilson, D. C. *Spec. Rubl. R. Soc. Chem.* 1997, 199: 214
- [40] Fukuda, T.; Saito, K.; Suzuki, S. *et al. US Patent 4851601,1989* .
- [41] Ding, W. B.; Tuntawiroon, W.; Liang, J. *et al. Fuel Process Technol.* 1996,49: 49
- [42] Luo, M.; Gurtis, C. W. *Fuel Process Technol.* 1996,49: 91.
- [43] Ng, S. H. *Energy & Fuels* 1995, 9: 216
- [44] Arandes, J. M.; Abajo, I.; Lopez-Valerio, D. *et al. Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36: 4523
- [45] Ucar, S.; Karagoz, S.; Karayildirim, T. *et al. Polym. Degrad. Stab.* 2002, 75: 161
- [46] 郑霞. *塑料* 1999, 28: 8
- [47] Qingdi, Su. *J. Mol. Struct.*, 1997, 403: 231
- [48] Alain Guyot. *Pure & Appl. Chem.* 1981, 53: 401
- [49] Braun, D. *Eur. Polym. J.* 1986, 22: 1
- [50] Simon Peter. *Polym. Degrad. Stab.* 1992, 35: 45
- [51] Knuemann, R.; Bochhorn, H. *Combust. Sci. Technol.* 1994, 101: 285
- [52] Fisch, M.; Bacaloglu, R. *Annu. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng.* 1995, 53: 4166
- [53] Fisch, M.; Bacaloglu, R. *Vinyl. Addit. Technol.* 1995, 1: 233
- [54] Troitskii, B. *Eur. Polym. J.* 1997, 33: 505
- [55] Starness, W. H. *Macromolecules*, 1996, 29: 7631
- [56] Starness, W. H. *J. Polym. Prepr.* 1996, 37: 699
- [57] Michacli, W.; Lachner, V. *Annu. Tech. Conf.-Soc. Plast. Engng.* 1994: 2901
- [58] Shin, S. M.; Yoshioka, T.; Okuwaki, A. *Polym. Degrad. Stab.* 1998, 61: 349
- [59] Yoshioka, T.;Furukawa, K.; Sato. T. *et al. J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 70:129
- [60] Widmer, A. *Kunstst. Synth.* 1994, 25: 28
- [61] Bühl, T. *Plast. Rubber Compos.* 1999, 28:131

- [62] Horikawa, S.; Takai, Y.; Ukei, H. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1999, 51: 167
- [63] Imai, T. *Kankyo Seigyo*, 2001,23: 11
- [64] Saeki, S.; Kano, J.; Saito, F. *et al. J. Mater. Cycles Waste Manage*, 2001, 3: 20
- [65] Unzaki, H.; Jiru, M.; Miyagawa, K. *et al. Jpn. Patent*. No. 344,935, 2000
- [66] Hashimoto, N.; Osaki, M.; Ueda, M. *et al. Jpn. Patent*. No.344,934, 2000
- [67] Shin, S. M.; Kim, J. H.; Lee, S. *et al. Chawon Rissaikuring* 2001, 10: 25
- [68] Endo, K.; Emori, N. *Polym. Degrad. Stab.* 2001, 74: 113
- [69] 唐超, 周茜, 王玉忠等. *燃料化学学报*, 2003, 31:139
- [70] Blazaó, M.; Zelei, B.; Jakab, E. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1995, 35: 221
- [71] Bockhorn, H.; Hornung, A. Hornung, U. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1998, 46: 1
- [72] Blazaó, M.; Jakab, E. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1999, 49: 125
- [73] Kamisky, W. W.; Kim, Joo-Sik. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1999, 51: 127
- [74] Kaminsky, W. Feedstock Recycling by Pyrolysis of Plastics in a Fluidized Bed. *ISFR'99 The 1st International Symposium On Feedstock Recycling of Platics, Sendai, Japan, Oct.31-Nov.3, 1999*, PP 1-4
- [75] Akimoto, M.; Nihomiya, K.; Takami, S. *et al. Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41: 5393
- [76] Bhaskar, T.; Matsui, T.; Nitta, K. *et al. Energy & Fuel* 2002, 16: 1533
- [77] Bhaskar, T.; Uddin, M. A.; Kaneko, J. *et al. Energy & Fuel* 2003, 17: 75
- [78] Bhaskar, T.; Murai, K.; Brebu, M. *et al. Green Chemistry*, 2002, 4: 603
- [79] Sakata, Y.; Uddin, M. A.; Muto, A. *et al. Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37: 2889
- [80] Liangaiah, N.; Uddin, M. A.; Muto, A. *et al. Applied Catalysis A: General*. 2001, 207: 79
- [81] Yanik, T.; Uddin, M. A.; Sakata, Y. *et al. Energy & Fuel* 2001, 15: 163
- [82] Yanik, T.; Uddin, M. A.; Ikeuchi, K. *et al. Polym. Degrad. Stab.* 2001, 73: 335
- [83] Liangaiah, N.; Uddin, M. A.; Morikawa, K. *et al. Green Chemistry*, 2001, 3: 74
- [84] Bhaskar, T.; Matsui, T.; Kaneko, J. *et al. Green Chemistry*. 2002, 4: 372
- [85] Miranda, R.; Matsui, T.; Kaneko, J. *et al. Polym. Degrad. Stab.* 2001, 73: 47
- [86] Tang, C.; Wang, Y. Z.; Zhou, Q. *et al. Polym. Degrad. Stab.* 2003, 81: 89
- [87] Y. Uemichi. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1983,56: 2768
- [88] Y. Uemichi. *J.Chromatogr.*, 1983,259: 69
- [89] Murata, K.; Makino, M. *Nippon Kagaku Kaishi*. 1975, 1: 192
- [90] Shiraga, Y.; Uddin, M. A.; Muto, A. *et al. Energy & Fuel* 1999, 13: 428
- [91] Uddin, M. A.; Sakata, Y.; Shiraga, Y. *et al. Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38: 1406
- [92] 曾昭槐. *择形催化*. 北京: 中国石化出版社, 1994
- [93] 尾崎萃, 田丸谦二, 田部浩三等, *催化剂手册*. 《催化剂手册》翻译小组译, 北京化学工业出版社, 1982年

致 谢

本论文是在王玉忠教授悉心指导下完成的，王老师的谆谆教导，严谨的治学态度以及渊博的学识令我终生难忘，受益良多。周茜同学，对我的论文给予了极大的支持和帮助，郑丽同学参与了本论文的部分工作，在此对他们表示衷心的感谢！

另外，陈泽芳教授、郑长义教授、杨科柯老师、汪秀丽老师、吴博老师、以及赵宏、彭登轩、李亚兰、班大明、胡小平和王华东及本实验室的其它同学也给了我很多的帮助，借此机会向我的导师及以上诸位老师、同学表示衷心的感谢！

附录 研究生期间发表的论文

- 唐超, 周茜, 王玉忠, 郑丽. PP 和 PVC 混合塑料的热降解及脱氯研究. *燃料化学学报*. 2003, 31:139
- **Tang, Chao**; Wang, Yu-Zhong; Zhou, Qian; Zheng Li. Catalytic effect of Al-Zn composite catalyst on the degradation of PVC-containing polymer mixtures into pyrolysis oil. *Polym. Degrad. Stab.* 2003, 81: 89
- Zhou Qian; Wang Yu-Zhong; **Tang Chao**; Zhang Yu-Hua. Modifications of ZSM-5 zeolites and their applications in catalytic degradation of LDPE. *Polym. Degrad. Stab.* 2003, 80: 23