

超临界苯类溶剂对聚苯乙烯降解的影响*

黄 科 唐黎华 倪燕慧 吴勇强 朱子彬** 应卫勇

(华东理工大学 化学工艺研究所 上海 200237)

摘 要 在高压间歇反应器中,温度 340~370℃,以苯、甲苯、乙苯和对二甲苯为超临界溶剂研究了聚苯乙烯(PS)的降解特性.苯类物质是聚苯乙烯的优良溶剂,在超临界条件下其优异的传质、传热性能使聚苯乙烯快速降解.聚苯乙烯在不同超临界溶剂中降解转化率相近,而降解产物组成差别很大,分析了不同超临界溶剂对聚苯乙烯降解过程的影响.结果表明超临界甲苯对降解过程影响最小,苯乙烯收率最高.聚苯乙烯降解过程中,高分子链断裂和解聚同时进行,结合连续分布理论建立了聚苯乙烯降解的动力学模型,得到在超临界甲苯中聚苯乙烯链端解聚活化能为 $138.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

关键词 超临界, 聚苯乙烯, 降解, 动力学

聚苯乙烯是一种性能优良、应用广泛的通用塑料,据统计,废聚苯乙烯约占废塑料制品的 1/3,因此废聚苯乙烯的回收利用受到广泛关注.与其它通用塑料相比,聚苯乙烯降解可以得到聚苯乙烯单体,但聚苯乙烯热降解高温熔融时粘度很大,造成温度分布不均和局部过热,容易发生二次反应导致结炭,同时降低了苯乙烯单体收率,因此近年来发展了各种热解技术以抑制结炭、提高苯乙烯收率.Zhang 等^[1]考察聚苯乙烯催化热降解,其中碱性催化剂 BaO、MgO 催化效果最好,能够抑制结炭、提高苯乙烯单体收率.为了解决聚苯乙烯降解过程中因温度分布不均引起结炭,德国 IKV 公司利用流化床反应器降解聚苯乙烯,结炭明显减少,提高了苯乙烯单体收率^[2].然而,由于聚苯乙烯的高粘性,热降解或催化降解都无法彻底避免结炭.20 世纪 90 年代初,Sato 等^[3]开始探索溶剂降解聚苯乙烯,采用萘酚、苯酚、十氢萘等作为溶剂,实验表明在相同条件下,不同溶剂对聚苯乙烯降解转化率影响很大,以萘酚和苯酚作为溶剂在 400℃、降解 60 min,聚苯乙烯接近完全降解.Marsh 等^[4]用重质油作为溶剂聚苯乙烯降解转化率很高.聚苯乙烯溶液降解能在较低温度、较短时间大大提高聚苯乙烯降解转化率,且能够避免结炭发生,然而降解产物苯乙烯单体收率很低,甚至无苯乙烯生成.Karaduman^[5]、潘志彦^[6]等分别在正戊烷、环己烷、甲苯、二甲苯等溶剂中降解聚苯乙烯,产物多为苯系化合物,但由于反应时间过长,

苯乙烯收率几乎为零.一般认为^[3]聚苯乙烯在溶液降解中解聚得到的苯乙烯因不能及时分离,发生二次副反应导致苯乙烯收率很低.

本文采用高温间歇反应器,以苯、甲苯、乙苯和对二甲苯作为超临界溶剂考察了聚苯乙烯的降解反应特性.聚苯乙烯在上述超临界溶剂中能快速降解,且无结炭生成.以甲苯为超临界溶剂降解聚苯乙烯,苯乙烯收率最高.依据聚苯乙烯降解机理,应用连续分布理论建立了聚苯乙烯降解的动力学模型.

1 实验部分

1.1 原料

实验用聚苯乙烯(PS)为长约 3 mm、直径为 2 mm 的颗粒,重均分子量为 $2.56 \times 10^5 \text{ g/mol}$,由燕山石化提供.苯、甲苯、乙苯和二甲苯等试剂均为 CP 级,由上海试剂一厂生产.

1.2 实验过程

实验用间歇高压反应器容积为 36 mL,用熔融盐浴加热,通过温控器控制盐浴温度.为消除反应器内空气对降解反应的影响,加入聚苯乙烯原料后,用真空泵将反应器内的空气抽出,并利用负压定量加入溶剂,随后将反应器浸没在盐浴中,通过热电偶和压力传感器测量反应器的内部温度及压力.反应温度范围为 340~370℃,达到设定反应时间后,立刻把反应器浸没在冷水中急冷,反应器内部的温度、压力在极短时间内降为常温、常压,

* 2005-06-28 收稿,2005-10-12 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: zhuzb@ecust.edu.cn

图 1为温度和压力随时间变化的典型曲线。

1.3 分析方法

降解产物在 200℃下蒸馏后计算聚苯乙烯降解转化率.液态产物主要为苯类化合物,采用 GC/FID 进行定性分析确定产物成分,主要有苯乙烯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、 α -甲基苯乙烯、低聚物等.用气相色谱进行定量分析,气相色谱为海欣 GC-930 型,FID 检测器,CBP20-S25-050 型毛细管色谱柱.色谱图数据用 CDMC-21 色谱数据工作站处理.柱温 90℃,气化室及检测室的温度均为 230℃.

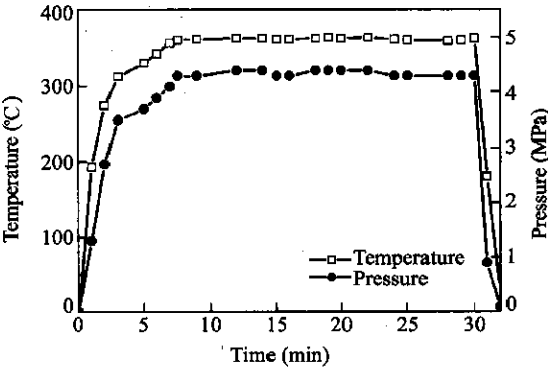


Fig. 1 Typical temperature and pressure curves
Supercritical degradation was carried out at 360℃;Toluene:PS ratio of 10:1

2 结果与讨论

2.1 溶剂对转化率的影响

聚苯乙烯降解转化率决定于超临界溶剂、温度等降解条件.在 340~370℃之间,降解产物主要包括热解油、渣油和微量的热解气,无结炭产生.图 2 是聚苯乙烯在不同超临界苯类溶剂中的降解转化率.由图可知,温度是影响聚苯乙烯降解的关键因素,在不同溶剂中,370℃时降解转化率均超过 92 wt%.而在相同温度下,溶剂对转化率影响不大,转化率差距均在 4 wt%之内,这表明超临界苯类溶剂均能提供优异的降解环境,能够快速、均匀的将热量传递给聚苯乙烯主链,加速聚苯乙烯降解.

2.2 溶剂对产物组成的影响

聚苯乙烯降解无规断裂和解聚同时进行,热降解产物包括苯乙烯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、 α -甲基苯乙烯、苯乙烯低聚物等.与直接热降解不同的是超临界溶剂降解聚苯乙烯,溶剂会对聚苯乙

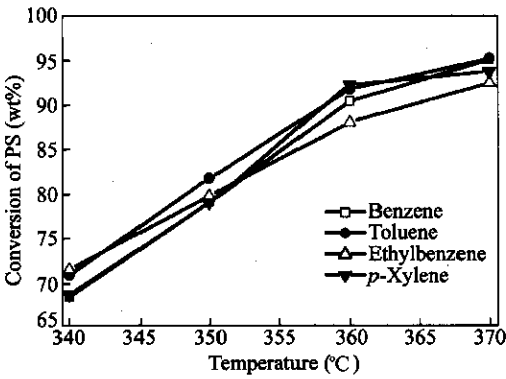


Fig. 2 The effect of solvents on the conversion of PS
Supercritical degradation was carried out at solvent:PS ratio of 10:1 for 30 min

烯降解过程产生影响.表 1 列出了温度为 360℃,聚苯乙烯分别在不同溶剂中降解产物组成.结果表明,超临界溶剂对聚苯乙烯降解产物组成影响很大,聚苯乙烯在超临界甲苯中降解苯乙烯选择性最高,达到 78.6 wt%,在乙苯中为 52.5 wt%,而在苯和对二甲苯中仅为 32.1 wt%和 25.7 wt%.超临界降解聚苯乙烯过程由聚苯乙烯自由基降解反应和产物的二次反应组成,而不同溶剂对上述两个过程的影响差异很大.实验表明甲苯对降解过程和二次产物影响很小,因而甲苯是提高聚苯乙烯降解转化率和苯乙烯收率的优良溶剂.

Table 1 Supercritical degradation of polystyrene in different solvents at 360℃

Supercritical solvent	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	p-Xylene
Yields of liquid (wt %)	90.4	91.8	88.4	92.3
Compositions of liquid (wt %)				
Benzene	—	2.11	2.36	17.3
Toluene	17.5	—	14.1	1.51
Ethylbenzene	16.5	7.96	—	15.6
Xylene	22.8	2.92	10.1	21.1*
Styrene	32.1	78.6	52.5	25.7
α -Methylstyrene	10.8	7.36	14.8	3.05
Dimer	0.24	0.49	0.49	3.86
Yields of styrene (wt %)	29.0	72.2	46.4	23.7

* Compositions of m-xylene and o-xylene; Supercritical degradation was carried out at solvent:PS ratio of 10:1 for 30 min; The pressure of PS degradation in supercritical benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene was 5.5 MPa, 4.3 MPa, 3.5 MPa and 3.5 MPa, respectively.

2.3 降解条件对苯乙烯收率的影响

聚苯乙烯降解以提高苯乙烯单体收率为主要

目的. 影响苯乙烯收率主要有温度、液固比、压力等降解条件. 在较小的范围内(3.0 ~ 10.0 MPa)压力对苯乙烯收率影响很小. 由图 3 可知, 聚苯乙烯在不同溶剂中降解, 苯乙烯收率随温度均呈现先升高后下降的趋势, 这是由于随温度升高聚苯乙烯转化率增加, 而同时温度的升高将导致副反应增加, 苯乙烯选择性下降, 因此苯乙烯收率会出现一个最高点. 聚苯乙烯在甲苯中降解苯乙烯收率远远高于在其它溶剂中降解, 在 350℃ 下苯乙烯收率得到最大值为 75.5 wt%, 而在其它溶剂中苯乙烯收率均低于 50 wt%. 另外, 苯类溶剂与聚苯乙烯的液固比也是影响聚苯乙烯降解产物分布的重要因素, 图 4 表明随着溶剂用量的增加, 苯乙烯选择性随之增加, 其它产物的选择性不断降低, 聚苯乙烯在甲苯中降解当液固比达到 10:1 时, 收率超过 70 wt%. 这是因为随着溶剂的增加传热效果更加有利于聚苯乙烯降解.

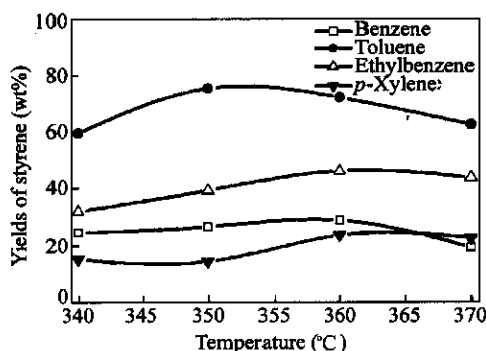


Fig. 3 The effect of temperature on yields of styrene
Supercritical degradation was carried out at solvent:PS ratio of 10:1 for 30 min

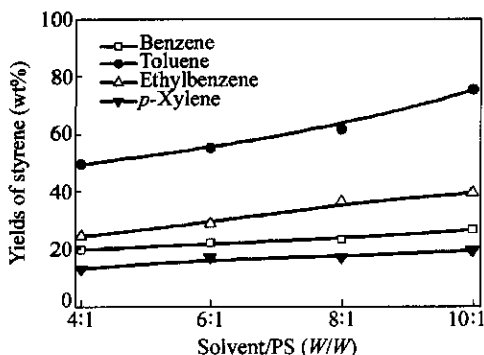


Fig. 4 The effect of solvent/PS on yields of styrene
Supercritical degradation was carried out at 350℃ for 30 min

3 聚苯乙烯降解动力学模型

3.1 理论模型

由于超临界甲苯降解聚苯乙烯的优良特性, 依据其反应机理, 用连续分布理论研究聚苯乙烯在超临界甲苯中降解动力学. 聚合物 $p(x)$ 是由大量不同相对分子量 x 为的高分子组成, x 是连续变量. 聚苯乙烯降解过程中平均分子量不断降低, 而实际影响分子量不断下降的是随机断链和链端解聚反应. 随机断链方程式为:

$$p(x) \xrightarrow{k_t(x)} p(x') + p(x - x') \quad (1)$$

超临界甲苯改善了聚苯乙烯降解环境, 体系内某个聚苯乙烯分子一旦开始解聚, 那么这个分子将在极短的时间内全部降解为聚苯乙烯单体, 解聚反应方程式可以用下式表达.

$$p(x) \xrightarrow{k_s(x)} (x/x_0) Q \quad (2)$$

式(2)中 Q 为苯乙烯单体摩尔数, x_0 为苯乙烯单体的分子量. 利用连续分布理论, 结合(1)和(2)式, 聚苯乙烯分子量分布和苯乙烯生成量随时间的关系为:

$$\begin{aligned} \partial p(x, t) / \partial t = & -k_t(x)p(x, t) + \\ & 2 \int_x^\infty k_r(x')p(x', t)\Omega(x, x')dx' - k_s(x)p(x) \end{aligned} \quad (3)$$

$$dQ/dt = \int_0^\infty (x/x_0)k_s(x)p(x)dx \quad (4)$$

式(3)中, 随机断链速率常数 $k_t(x)$ 与分子量成正比, 即 $k_t(x) = k_r x$, $\Omega(x, x')$ 为 $p(x)$ 裂解为 $p(x')$ 的分率是分子量的倒数, 即 $\Omega(x, x') = 1/x$. 式(4)中链端解聚速率常数 $k_s(x)$ 与链长无关, 即 $k_s(x) = k_s$. 式(3)和式(4)可以简化为:

$$\begin{aligned} \partial p(x, t) / \partial t = & -k_r x p(x, t) + \\ & 2k_r \int_x^\infty p(x', t)\Omega(x, x')dx' - k_s p(x) \end{aligned} \quad (5)$$

$$dQ/dt = (k_s/x_0) \int_0^\infty x p(x)dx \quad (6)$$

3.2 瞬态运算

混合物瞬态定义为:

$$p^{(n)}(t) = \int_0^\infty x^n p(x, t)dx \quad (7)$$

零阶瞬态 $p^{(0)}(t)$ 为整个聚合物 t 时刻的物质的量浓度, 1 阶瞬态 $p^{(1)}(t)$ 为质量浓度. 将式(7)微分带入式(5)后得到:

$$dp^{(n)}/dt = -k_s p^{(n)} - [(n-1)/(n+1)] \cdot k_t p^{(n+1)} \tag{8}$$

零阶瞬态和 1 阶瞬态分别为:

$$dp^{(0)}/dt = -k_s p^{(0)} + k_t p^{(1)} \tag{9}$$

$$dp^{(1)}/dt = -k_s p^{(1)} \tag{10}$$

初始条件为 $p^{(0)}(t=0) = p_0^{(0)}$ 和 $p^{(1)}(t=0) = p_0^{(1)}$, 联立式(9)和(10)解微分方程得到:

$$p^{(0)} = (p^{(0)} + k_t p_0^{(1)} t) \exp(-k_s t) \tag{11}$$

$$p^{(1)} = p_0^{(1)} \exp(-k_s t) \tag{12}$$

将式(12)带入式(6),得:

$$dQ/dt = k_s p_0^{(1)} \exp(-k_s t)/x_0 \tag{13}$$

求解上述微分方程,并整理得到:

$$-\ln(1 - Qx_0/p_0^{(1)}) = k_s t \tag{14}$$

3.3 超临界甲苯降解聚苯乙烯动力学

超临界甲苯为聚苯乙烯提供优良的降解环境,并且本身对降解过程和二次产物影响很小,因而苯乙烯收率很高.聚苯乙烯链端解聚反应速率常数可由式(14)求得,如图 5 所示.温度与反应速率常数符合 Arrhenius 公式:

$$\ln k_s = \ln A - E/RT \tag{15}$$

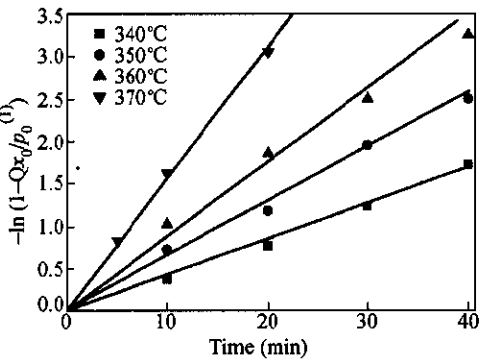


Fig. 5 The rate coefficient k_s is the slope of $\ln(1 - Qx_0/p_0^{(1)})$ versus time

以 $\ln k_s$ 对 $1/T$ 作图,如图 6 所示得到 Arrhenius 标绘.在超临界甲苯中聚苯乙烯链端解聚活化能为 $138.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

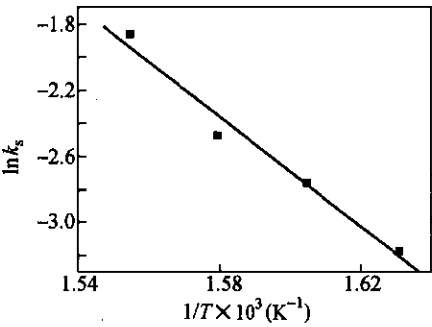


Fig. 6 Arrhenius plot used to determine the activation energy for chain-end scission

综上所述,在超临界苯类溶剂中降解聚苯乙烯,由于其优异的传质、传热性能均能使聚苯乙烯快速降解,在短反应时间内得到很高的降解转化率,且气体和渣油的量很少,无结炭生成.在超临界甲苯中降解聚苯乙烯,苯乙烯收率最高,在温度为 350°C ,反应时间为 30 min,达到 75.5 wt%.温度是影响苯乙烯收率的关键因素,在不同的溶剂中苯乙烯收率随温度升高均呈现先升高后降低的趋势;另外,随着液固比的升高苯乙烯收率增加.

超临界溶剂降解机理包括聚苯乙烯降解和二次反应,不同溶剂对聚苯乙烯降解机理影响差别很大,实验表明甲苯能够为聚苯乙烯提供优良的降解环境,并且本身对降解过程和二次产物影响很小.聚苯乙烯降解过程中链随机断裂和解聚同时进行,运用连续分布理论建立了聚苯乙烯降解过程的动力学模型,得到了在超临界甲苯中聚苯乙烯链端解聚反应活化能为 $138.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

REFERENCES

1 Zhang Z B, Nishio S, Morioka Y, Ueno A. Catalysis Today, 1996, (29): 303 ~ 308
2 Nie Y F, Bo W F, Zhang J H, Liu Y, Yang Z. Urban Environment & Urban Ecology, 2001, (1): 18 ~ 20
3 Sato S, Murakata T, Baba S, Saito Y, Watanabe S. Journal of Applied Polymer Science, 1990, (40): 2065 ~ 2071
4 Marsh J A, Cha C Y, Guffey D. Chem Eng Comm, 1994, (129): 69 ~ 78
5 Karaduman A, Simsek E H, Cicek B, Bilgesu A Y. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, (62): 273 ~ 280
6 Pan Z Y(潘志彦), Hu Z W(胡自伟), Lin C M(林春绵), Wang Q Y(王泉源), Zhou H Y(周红艺), Xu M X(徐明仙). Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报), 2002, (16): 227 ~ 231

EFFECT OF DIFFERENT SUPERCRITICAL SOLVENTS ON THE DEGRADATION OF POLYSTYRENE

HUANG Ke, TANG Lihua, NI Yanhui, WU Yongqiang, ZHU Zibin, YING Weiyong

(*Chemical Technology Institute, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237*)

Abstract The degradation properties of polystyrene in supercritical benzene, toluene, ethylbenzene and *p*-xylene were studied between 340 ~ 370 °C using a quick process. Benzene hydrocarbons are the fine solvents of polystyrene. All the solvents have unique properties such as excellent heat transfer and mass transfer at supercritical conditions, and the degradation conversions of polystyrene were similar using different solvents. The conversion of polystyrene was close to thorough degradation when the temperature reached 370 °C. Supercritical degradation of polystyrene in toluene improved the liquid product yield close to 97 % while reducing the gas and residue oil less than 1 % and 3 %, respectively. The products are mainly composed of benzene, ethylbenzene, xylene, styrene, α -methylstyrene *etc.* But it is noted that the yield of styrene was quite different in different supercritical solvents. The experiments showed that the yield of styrene was much higher using supercritical toluene as solvent than that with other solvents. The yield of styrene obtained from polystyrene in supercritical toluene at 350 °C for 30 min reached a value of 75.5 wt %. The reaction mechanism consists of depolymerization of polystyrene and secondary reactions. The result showed that supercritical solvents affected the secondary reaction differently, because the styrene obtained from degradation could not separate out from the system quickly. Moreover, among the solvents employed in our work, toluene was founded to be the most effective supercritical solvent to recovery styrene from polystyrene. Based on the continuous distribution kinetics, the model of polystyrene degradation was developed at the mechanistic level using population balance equations formulated *via* the method of moments. The activation energy of polystyrene degradation in supercritical toluene obtained from Arrhenius equation is 138.4 kJ·mol⁻¹.

Key words Supercritical, Polystyrene, Degradation, Kinetics