

PVC 的热解脱氯动力学分析¹⁾

马师白 殷剑君 鲁 军 高晋生

(华东理工大学能源化工系, 上海, 200237)

摘 要

采用动态热重法对 PVC 热解脱氯反应动力学进行了研究, 对不同升温速率下 TG 曲线采用不同方法分析, 计算出反应速率常数、反应级数、活化能等脱氯反应动力学参数, 并推断出反应机制. 分析结果表明, PVC 热解存在两个阶段, 氯原子主要在 250℃—300℃ 之间以 HCl 的形式释放, 且反应为一级反应.

关键词: PVC, 热解, 脱氯, 热重法, 动力学.

为了更加高效、清洁地回收利用废弃的聚氯乙烯 (PVC), 研究 PVC 热解脱氯过程是十分必要的. PVC 的热解一般可分为两个阶段^[1, 2]: 第一阶段 (< 600K) 是在惰性氛围下连续脱除氯化氢的过程, 脱除氯化氢后产生具有共轭聚烯结构的残渣, 这一阶段主要的挥发性产物 [96%—99.5% (mol)] 是 HCl, 而伴生产物是为数甚少的 [1%—3% (mol)] 的苯和其他一些碳氢化合物. 进一步热解 (> 600K) 后可得到一系列的烃类产物. 随着 PVC 热分解过程的进行和温度升高, 其热解过程机理逐渐复杂化, 因此, 分别研究 PVC 在中温 (< 600K) 和高温 (> 600K) 下热解是合理的.

本文采用动态热重法重点研究第一阶段的脱氯动力学. 热重法由于其简便, 信息量大而广泛应用于研究聚合物降解反应动力学, 对 TG 曲线进行数学分析可得到反应速率常数、反应级数、频率因子及活化能^[3, 4].

1 化学动力学分析方法

有关符号的意义如下: E —— 表观活化能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), A —— 指前因子 (min^{-1}), n —— 反应级数, R —— 气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T —— 温度 (K), α —— 转化率, t —— 时间 (min), β —— 加热速率 ($\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$), k —— 速率常数.

基本的动力学方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

由于我们重点研究 PVC 热解第一阶段脱氯动力学, 因此, 将 α 定义为 $\frac{(w_0 - w)}{(w_0 - w_i)}$. 式中, w_0 —— PVC 样品初重, w —— t 时刻样品重量, w_i —— 第一阶段热解后残余物重.

1) 国家自然科学基金资助项目, 编号: 59978016. 废弃 PVC 的资源化处理研究 (1).

对于聚合物降解过程, 通常假设反应速率与反应物浓度成正比:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

反应速率常数可用 Arrhenius 公式表示:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (3)$$

则方程 (1) 可转化为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

在 TG 中加热速率 $\beta = \frac{dT}{dt}$ 为常数, 因此, (4) 式可变为:

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (5)$$

此式是根据 TG 曲线计算动力学参数的基本方程, 在此基础上衍生出一系列的分析方法, 这些方法可分为两种: (1) 根据转化率 α 计算; (2) 根据加热速率 β 计算.

目前, 广泛使用的分析方法是由 Friedman^[5, 6] 于 1965 年提出的:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A + n \ln(1 - \alpha) - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

在不同加热速率下, $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ 对 $\frac{1}{T}$ 做图, 从而得到活化能、反应级数以及指前因子.

Horowitz 与 Metzger^[7] 推导出:

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right)\right] = \frac{E\theta}{RT_s^2} \quad (7)$$

T_s 是当 $\frac{1}{1 - \alpha} = e$ 时的温度, $\theta = T - T_s$.

Chatterjee 和 Conrad^[8, 9] 提出与 Friedman 相似的处理方法, 不同的是他们用 $\ln(d\alpha/dt) - \ln\alpha$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图.

Reich & Levi^[8, 9] 采用如下公式计算:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = -\frac{E}{RT} + \ln\left(\frac{A\Delta T}{\beta}\right) \quad (n = 1) \quad (8)$$

Van Krevelen^[8, 9] 在一固定温度 T_m 得到最快反应速率, 并在 $0.9 T_m < T < 1.1 T_m$ 范围得到如下方程:

$$\ln\left[\frac{1}{1 - \alpha} - 1\right] = \ln\left[\frac{A}{B} \left(\frac{0.368}{T_m}\right)^{E/RT} \frac{1}{\frac{E}{RT_m} + 1}\right] + \left(\frac{E}{RT_m} + 1\right) \ln T \quad (9)$$

因此, $\ln\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right)$ 对 $\ln T$ 做图得到一直线, 通过斜率及截距可容易地计算活化能及指前因子.

根据加热速率 β 计算公式, 当 $E/RT \geq 20$ (聚合物降解过程最常出现的情况), Doyle^[2] 推导出:

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{RF(A)} - 2.315 - 0.457 E/RT \quad (10)$$

2 实验部分

实验原料采用上海氯碱厂提供的 PVC 粒料, 磨碎后样品粒度为 100—110 目.

热解反应中产生的 HCl 采用硝酸银容量法测定. 热解残渣中的氯含量采用三角瓶燃烧法测定.

热重分析采用 DuPong 1090 热天平, 操作条件: N_2 流速 $30\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$; 起始温度 50°C , 最终温度 600°C ; 加热速率分别为 5, 10, 15, $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

3 结果与讨论

3.1 不同升温速率下 PVC 热解失重变化

图 1 是在不同加热速率下得到的 TG-DTG 曲线. 由图 1 可以看到, PVC 热解存在两个失重阶段, 第一阶段在 250°C — 350°C 范围内, 反应物重量减少了约 65%, 其中产物主要是 HCl 以及少量的苯; 在 $>400^\circ\text{C}$ 温度下, 可以观察到第二个重量变化阶段, 反应物重量进一步减少约 28%, 主要是 PVC 脱除 HCl 后形成的共轭聚烯进一步热解. 500°C — 600°C 范围内重量基本不再变化, 热解最终残渣约占 7%. 由图 1 的 DTG 曲线的两个峰也可以证实 PVC 热解的两个重量损失阶段, 并且随着加热速率 (5, 10, 15, $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) 的增高, PVC 的起始分解温度升高, 热解第一阶段达到最大重量变化速率时的温度也逐渐升高 (281.4 , 294 , 301 , 306.7°C).

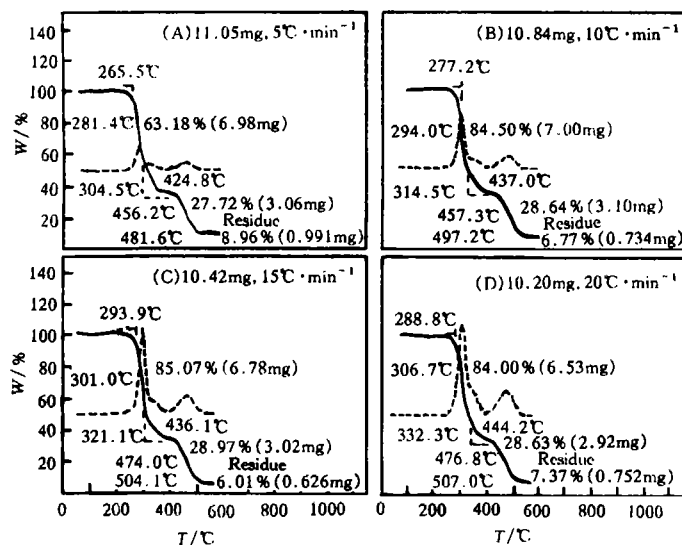


图 1 不同加热速率下 PVC 热解 TG-DTG 曲线

Fig. 1 TG-DTG curves of PVC pyrolysis at different heating rates

3.2 动力学参数的分析

采用 Friedman^[5, 6]法分析 TG 曲线得到的关系图如图 2 所示. Friedman 法的优点是不需要假设形如 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ 的动力学方程, 根据不同加热速率下的 TG 曲线, 可计算出活化能、反应级数. 由图 2 (左) 可以看出, 在相同转化率下, 所得各点线性相关性较好, 且所得各直线基本平行, 由图 2 (右) 计算出反应级数为 1.22. 不同加热速率条件下得到的活化能、反应级数结果见表 1. 由表 1 可以看出, PVC 热解第一阶段是一级反应.

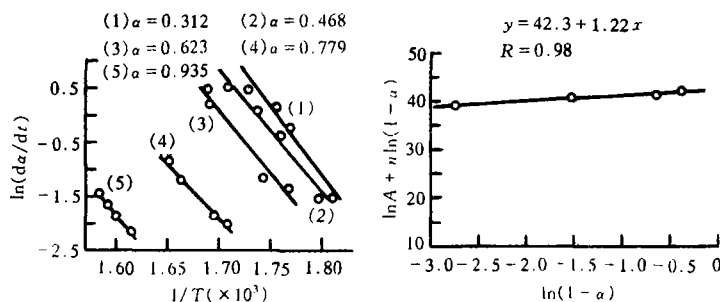


图 2 Friedman 法关系图

Fig. 2 Relationship obtained by Friedman's method (left) for estimation of E ; (right) for estimation of n and A

表 1 Friedman 法分析 TG 曲线所得结果

Table 1 Kinetic constants determined by Friedman method

加热速率/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	活化能/ $\text{kJ} \cdot \text{min}^{-1}$	反应级数	$\ln A$
5	211.6	1.22	44.7
10	190.0	1.04	39.7
15	193.8	0.98	32.1
20	183.1	1.02	33.4

图 3 是应用 Horowitz^[7]提出的方法, 首先假设反应为一级反应, $\ln [-\ln(1 - \alpha)]$ 对 $T - T_0$ 作图 ($\beta = 5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, $n = 1.0$), 如假设正确, 得到的应该是一直线. 结果确实得到了相关性较好的直线, 因此, 反应级数为 1 的假设是正确的. Chatterjee^[8, 9]法与 Friedman^[5, 6]法近似, 结果如图 4 所示, 同样得到互相平行的直线.

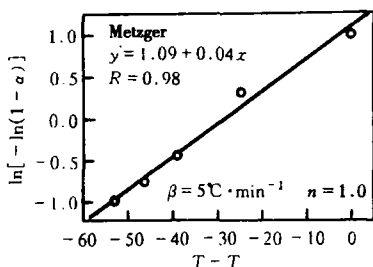


图 3 Horowitz 法关系图

Fig. 3 Relationship obtained by Horowitz's method

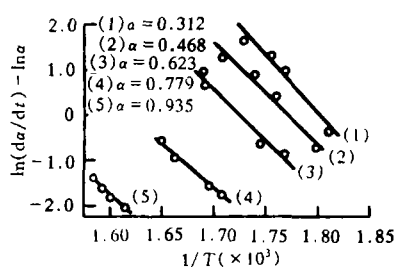


图 4 Chatterjee 法关系图

Fig. 4 Relationship obtained by Chatterjee's method

图 5 和图 6 ($T_m = 281.4^\circ\text{C}$, $n = 1.0$) 分别是根据 Reich, Krevelen^[8,9]法得到的关系图。两种方法都假设反应级数为 1。从所得结果来看, 所得各点均在一直线上, 再次证明反应级数为 1 的假设是正确的。

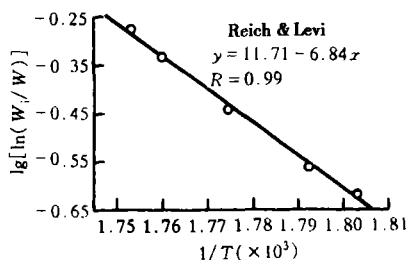


图 5 Reich 法关系图

Fig. 5 Relationship obtained by Reich's method

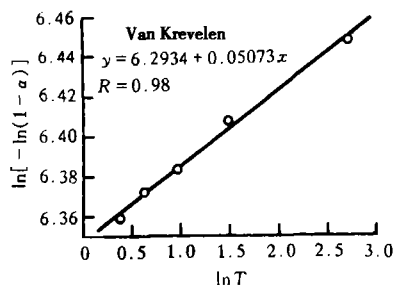


图 6 Krevelen 法关系图

Fig. 6 Relationship obtained by Van Krevelen's method

图 7 是采用 Doyle^[2]法, 通过 $\lg\beta$ 对 $1/T$ 所作图, 根据所得直线斜率可计算出活化能。

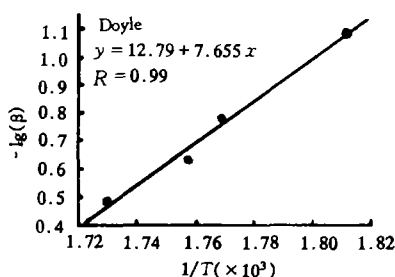


图 7 Doyle 法关系图

Fig. 7 Relationship obtained by Doyle's method

从以上各图可以看出, 在所采用的加热速率范围内, PVC 第一阶段脱除氯化氢是一级反应, 这与其它文献的报道相一致。根据 Doyle^[2]法与微商法计算出的活化能 E 如表 2 和表 3 所示。

表 2 采用 Doyle 法计算出的活化能 (E)

Table 2 Activation energies determined by Doyle method

α	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R
0.312	139.4	0.98
0.468	124.1	0.99
0.623	111.7	0.97
0.779	132.6	0.97

表 3 各种微商方法计算出的活化能 (E)

Table 3 Activation energies calculated using several differential kinetic methods

加热速率/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	Horowitz & Metzger	Reich & Levi	Chatterjee	Van Krevelen
5	106.4	131.0	211.4	243.3
10	109.2	130.5	189.9	216.0
15	155.9	133.4	193.7	188.4
20	203.6	131.3	183.0	179.8

由表 2 和表 3 可以看出, 在较低的升温速率 ($5\text{--}10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) 下, 由 Horowitz^[7]法得到的脱氯反应活化能较低, 但随着升温速率的进一步提高, 活化能数值变化幅度较大, 说明此法受升温速率的影响较大. 由 Van Krevelen^[8, 9]与 Chatterjee^[8, 9]法得到的活化能 (平均为 $190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 高于其它方法, 且随着升温速率的提高活化能有下降的趋势, 此外, Friedman^[5, 6] (数据见表 1) 与 Chatterjee 法结果十分一致, 原因是两者采用的公式十分近似, 不同之处在于得到的直线截距有差别. 相比之下 Reich^[8, 9]与 Doyle^[2]法得到的活化能数值接近 (为 $130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 这与其他文献^[8, 9]报道的活化能结果一致 ($130\text{--}170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 而且受升温速率等实验条件的影响很小. 因此, 从计算精确度、计算繁简的角度和数据可靠性来看, 可以认为采用 Doyle^[2]或 Reich^[8, 9]法进行 PVC 热解脱氯动力学参数的求取较为精确可靠. 应该指出的是, 以上数据只是在给定的实验条件下有效, 其它一些因素如粒度尺寸及气氛等对动力学参数的求取也有影响.

3.3 反应机制的判断

用动态热重法推断反应机制, Sestak 和 Berggren^[2]及 Satava^[3]已做过很好的讨论. 固态反应动力学具有 $f(x) = kt$ 的形式, $g(\alpha) = \int_0^{\alpha} d\alpha / f(\alpha)$ 与控制反应的机理有关. 如所选机理正确, $\ln g(\alpha)$ 与 $1/T$ 应呈直线关系; 我们假设反应级数为 1, 则 $f(\alpha) = 1 - \alpha$, 故 $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$.

图 8 是根据计算得到的动力学参数 E , A , n 计算出的理论 TG 曲线与实际 TG 曲线的比较. 图 9 是 $\ln g(\alpha)$ 与 $1/T$ 的关系图. 由图 8 可以看出, 实际 TG 曲线与理论 TG 曲线具有较好的拟合程度. 图 9 则可以看到 $\ln g(\alpha)$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 说明我们所假设的机理正确, PVC 热解脱氯反应方程式为: $-\ln(1 - \alpha) = kt$.

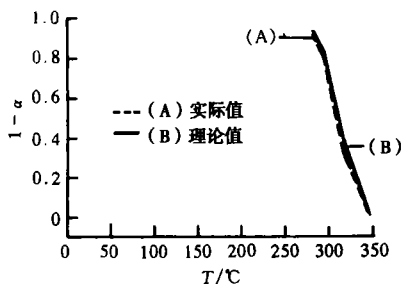


图 8 理论 TG 曲线与实际 TG 曲线的比较

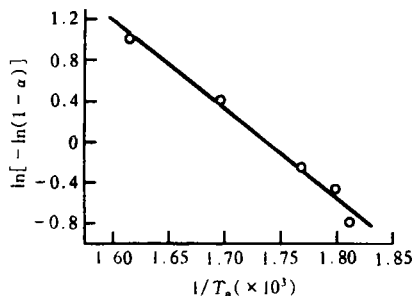
图 9 $\ln g(\alpha)$ - $1/T_a$ 关系曲线

Fig. 8 Comparison of experimental and theoretical TG curve

Fig. 9 Relationship between $\ln g(\alpha)$ and T_a

4 结论

PVC 热解存在两个阶段, PVC 中氯原子主要在第一阶段(250—300℃)以 HCl 的形式释放出来. 在 300℃ 达到最快脱氯反应速率, 加热速率对 PVC 的脱氯有影响. 动力学分析表明, PVC 热解第一阶段为一级反应. 脱氯反应具有 $-\ln(1-\alpha) = kt$ 的形式.

参 考 文 献

- [1] K C 明斯格尔, T 费多谢耶娃著, 马文杰等译, 聚氯乙烯的降解与稳定. 北京: 轻工业出版社, 1985, 27
- [2] Radu Bacaloglu, Michael Fisch, Degradation and Stabilization of Poly (vinyl chloride). *Polym. Deg. Stab.*, 1995, 47:33—57
- [3] 陈镜泓, 李传儒, 热分析及其应用. 北京: 科学出版社, 1985
- [4] Oscar Chiantore, Marino Guaita, Experimental and Methodological Aspects in the Characterization of Polymers Undergoing Degradation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, 52:1—10
- [5] Friedman H L, *J. Polym. Sci.*, Part C, 1965, 6:183
- [6] Burnham A K, Braun R L, Global Kinetic Analysis of Complex Materials. *Energy & Fuels*, 1999, 13 (1) :1—22
- [7] Nishizaki H, Comparative Study of Various Methods for Thermogravimetric Analysis of Polystyrene Degradation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1980, 25:2869—2877
- [8] Jimenez A, Berenguer V, Thermal Degradation Study of Poly (vinyl chloride): Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, 50:1565—1573
- [9] Marcilla A, Beltran M, Thermogravimetric Kinetic Study of Poly (vinyl chloride) Pyrolysis. *Polym. Deg. Stab.*, 1995, 48:219—229

2000 年 5 月 8 日收到.

STUDY ON THE TREATMENT AND RECOVERY AS RESOURCE OF PVC WASTE: (1) KINETIC ANALYSIS OF PVC PYROLYSIS DECHLORINATION

Ma Shibai Yin Jianjun Lu Jun Gao Jinsheng

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

ABSTRACT

The pyrolysis dechlorination of PVC (polyvinyl chloride) was studied by using thermogravimetric technique. The kinetic parameters such as activation energies, reaction orders and pre-exponential factors under nitrogen atmosphere were calculated by applying various integral and differential methods. The results showed that the PVC thermal degradation is a two-step process. The first step mainly involves dechlorination of the polymers. HCl is the main volatile product and this reaction can be seen as a first-order reaction.

Keywords: PVC, pyrolysis, dechlorination, thermogravimetric.