

负载型苧麻骨碳基催化剂的制备及催化降解 PET 的研究

Preparation of Ramie Bone Alkaline Load of Catalyst and Catalytic Degradation of PET

北京服装学院 张莹玲 龚 奕
武汉纺织大学 魏 巍 张宏柯 李 明

[摘要] 苧麻作为我国的特产,长期以来人们对占 90% 以上的麻骨等副产品没有很好利用。苧麻麻骨的化学成分符合制备炭材料所需原料的基本要求,以苧麻骨炭为载体进行碱性负载制备出固体碱催化剂。采用苧麻骨制备碱性负载固体催化剂,IR 和 XRD 分析表明,引入的负载物 KF、 Na_2SiO_3 等可能是以无定形态吸附在炭的孔隙中,所得催化剂对 PET 具有显著的降解效果,降解率可达 100%,降解产物为 BHET。醇解废弃 PET 材料,实现资源的再利用。

关键词: 苧麻麻骨 碱性负载 废旧 PET BHET 回收

[ABSTRACT] Ramie is an important textile fibers crops in our country. There are more than 90% accounts of the ramie bone byproduct bar that can not be well used. The ramie bone is fitted to prepare for the activated carbon according to its chemical composition, and the active carbon can be used as the carrier to load the alkaline solid alkali to obtain catalyst. In this paper, solid catalysts based on the ramie bone are prepared and characterized by IR and XRD analysis. It shows that the load KF or Na_2SiO_3 may be adsorbed in the pores of amorphous carbon obtained from ramie bone. The catalysts are significant degradation for PET with 100% degradation rate. The degradation products are BHET. We can re-use ramie bone resources by alcohol of the waste PET material.

Keywords: Ramie bone Alkaline load Waste PET BHET recovery

苧麻是多年生宿根性的草本植物,是我国重要的纺织作物,产量居世界首位。它主要分为苧麻叶、苧麻麻骨、苧麻根三部分,苧麻麻骨占到整个苧麻重量的 90% 左右,它由纤维素、半纤维素、木质素和果胶等组成^[1]。作为一种生物质废弃物,目前苧麻麻骨没有得到有效利用,既污染环境,又浪费资源。对苧麻麻骨资源进行综合利用,变废为宝,发挥其最大的经济价值,是目前非常值得关注的一个课题。

聚对苯二甲酸乙二醇酯(俗称涤纶, PET)也是一

种重要的纺织材料。近几年来, PET 的回收与再利用已经成为了一个热门的课题,可以通过物理、生物与化学法回收再利用 PET^[2-3]。通过乙二醇降解聚 PET,可以回收对苯二甲酸乙二醇酯单体(BHET),实现资源再利用。苧麻麻骨具有灰分含量低,含碳量高的特点,本论文以苧麻麻骨为主要原料,通过热解制备出苧麻麻骨活性炭^[4],并对其进行碱性负载,从而制备出生物质碳基催化剂,并将其应用于 PET 的乙二醇催化降解反应^[5]。

1 试验部分

1.1 原料、试剂与仪器

苧麻麻骨、废 PET 片、氟化钾、硅酸钠、氢氧化钠、乙二醇等。

分析天平、粉碎机、坩埚、马弗炉、恒温干燥箱、磁力加热搅拌器、旋转蒸发仪。

1.2 碳基固体碱催化剂的制备

1.2.1 苧麻麻骨的预处理

将苧麻去叶、根之后剩下的苧麻麻骨用粉碎机粉碎至 1mm 左右,然后用清水洗涤干净,烘干,封装备用,即为最初所需要的苧麻麻骨原料。

1.2.2 苧麻麻骨的碳化

将粉碎后若干质量的苧麻麻骨烘干称重之后,置于坩埚中,用马弗炉控制适当温度炭化 2~3h,使其灼烧充分后取出,逐步降温至常温,碾磨粉碎,封装,即为可负载的苧麻麻骨碳。

1.2.3 KF、 Na_2SiO_3 苧麻麻骨炭基催化剂的制备

把制得的苧麻麻骨碳分成若干份,每份 3g 左右,每一份分别用质量分数为 10%、15% 的 KF 或 Na_2SiO_3 溶液浸泡 24h,浸泡完毕后,洗涤干净,烘箱烘干。再将它们分别置于 150℃、200℃、300℃、350℃、400、450℃、500℃ 等不同温度下灼烧 3h,降温至常温后,取出封装,由此制得负载型苧麻麻骨碳基催化剂。

1.3 PET 的催化降解

1.3.1 PET 的预处理

将废旧 PET 塑料瓶剪成边长为 0.5cm × 0.5cm 的 PET 碎片,把 PET 碎片放入质量浓度为 10% 的 NaOH 溶液中,浸泡处理 2h 之后取出,洗涤干净,50℃ 下烘干

备用。

1.3.2 PET 的催化降解

分别称取 PET 片 5g,碱性负载的苕麻骨碳基催化剂 0.05g (为 PET 质量的 1%),乙二醇溶剂 20g,一起置于 50mL 烧瓶内,放入电热套磁力搅拌器中,架好冷凝回流装置,通入冷凝水,缓慢升温至 196℃,控制反应时间 3h。试验完毕,待冷却后,用 400mL 左右的冷蒸馏水清洗过滤,滤液保留,回收 BHET。

1.3.3 BHET 的回收

将上述滤液进行旋转蒸发,直至滤液剩余 100mL 左右停止,剩余滤液封好放入冰箱冷藏,待 BHET 结晶析出。过滤,将滤饼放入恒温干燥箱烘干,即为回收的 BHET。

BHET 的选择率 S% 定义如下:

$$m_1 = M_1 \times m_2 / M_2 \quad ,$$

$$S\% = m_3 / m_1 \times 100\% \quad , \quad (1)$$

其中, m_1 为 BHET 的理论质量; m_2 为完全参加反应的 PET 质量; m_3 为 BHET 的实际质量; M_1 为 BHET 的相对摩尔质量; M_2 为 PET 重复单元的相对摩尔质量。

1.4 测试与表征

(1) 4000~400 cm^{-1} 范围内,在 Nicolet-360 型傅立叶红外分光光度计上,采用 KBr 压片法测得样品的红外光谱;

(2) C、H、N 含量在 Perkin-Elmer 240 B 型元素分析仪上测得;

(3) 热分析在 NETZSCH STA 449C 型热分析仪上进行, N_2 气氛,升温速率为 20K/min;

(4) X-射线粉末衍射在 BRUKER D8 型 X-射线粉末衍射仪上测得,石墨单色器,镍滤光片,铜靶 $K\alpha_1=1.54060 \text{ \AA}$,管电压为 40kV,管电流为 30mA,扫描速度为 6°/min (2θ)。

2 结果与讨论

2.1 苕麻麻骨的热重分析

图 1 为苕麻麻骨的热重分析图(TG-DTG),热分析显示,苕麻麻骨在 210℃ 前质量基本不变,210~400℃ 之间,苕麻麻骨的质量开始急剧下降,400℃ 时残余质量只有 29%,400℃ 后失重不大。苕麻麻骨中纤维素含量约为 44%~45%、半纤维素为 21%~24%、木质素为 22%~23%,400℃ 灼烧后,苕麻麻骨内的半纤维素、纤维素逐渐被烧掉,只剩下木质素碳和部分灰分。同时,DTG 显示,苕麻麻骨热分解温度在 210~400℃ 之间,最快失重温度为 365℃。

2.2 KF 负载、 Na_2SiO_3 负载的苕麻麻骨炭基催化剂 IR 谱图分析

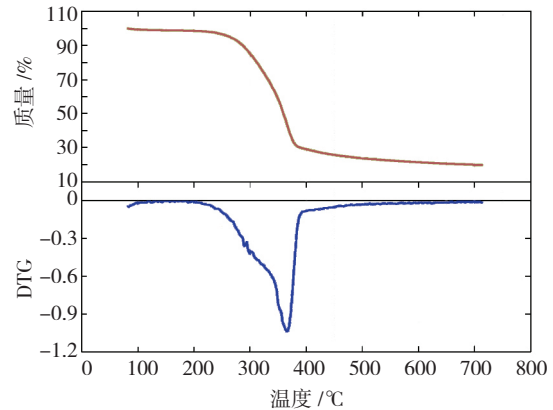


图1 苕麻麻骨热重分析图
Fig.1 TGA diagram of ramie stalk

如图 2 所示, KF 负载苕麻麻骨碳后, IR 图谱基本没有什么变化,这说明负载后 KF 并没有与碳产生化学键合,即引入的负载物可能只是吸附在活性炭的孔隙之中。

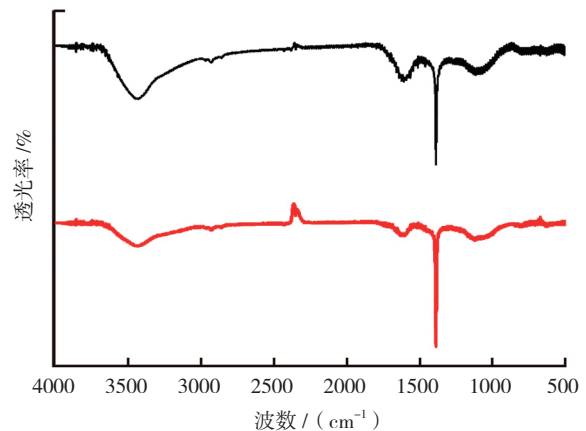


图2 KF固体碱催化剂的IR图谱
Fig.2 IR diagram of a solid base catalyst of KF

2.3 KF、 Na_2SiO_3 负载的苕麻麻骨炭的 XRD 图

图 3 为负载 10% Na_2SiO_3 的苕麻麻骨炭催化剂 150~400℃ 灼烧温度下的 XRD 图。用 Na_2SiO_3 进行负载后, XRD 衍射峰与空白样(即没有负载的苕麻麻骨碳)相比,基本一致,即使经过 500℃ 处理,依然为碳材料的无定形结构,没有发现 Na_2SiO_3 的衍射峰,这一点与 KF 负载后完全不同。结合 IR 图谱,我们推测,引入的负载物 Na_2SiO_3 可能只是以无定形态吸附在活性炭的孔隙之中。

2.4 KF、 Na_2SiO_3 负载苕麻麻骨炭基催化剂的应用

由图 4 可知,苕麻麻骨炭基催化剂对 PET 有显著的降解效果,基本能实现 PET 的完全降解,降解率 100%。但降解产物 BHET 的选择性随负载温度的升高,呈现出降低的趋势,150℃ 时最高,为 44.07%,之后随着负载温

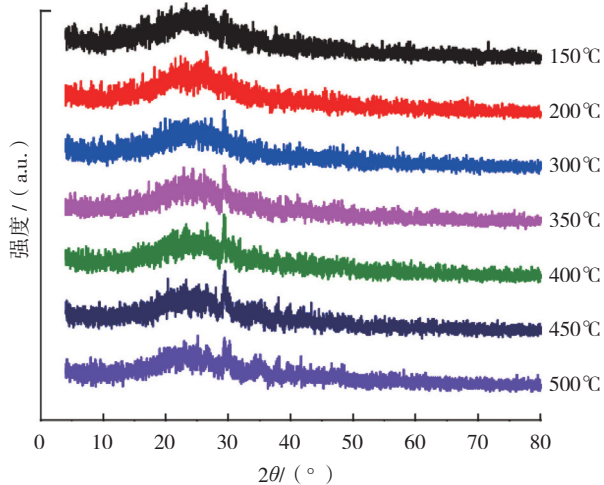


图3 10% Na₂SiO₃固体碱催化剂的XRD图谱
Fig.3 XRD diagram of solid base catalyst of 10% Na₂SiO₃

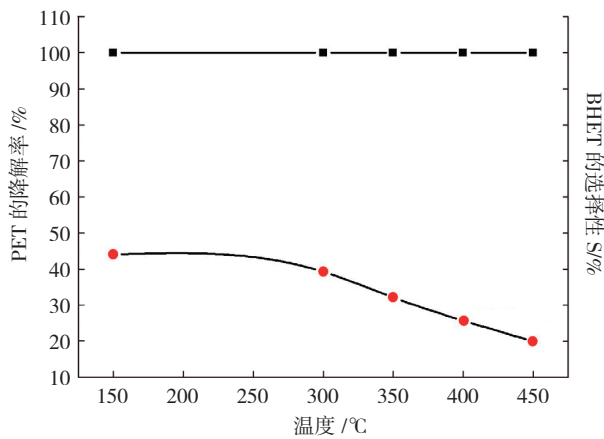


图4 15% Na₂SiO₃负载型催化剂降解PET降解曲线
Fig.4 Degradation PET curve of 15% Na₂SiO₃

度的升高, BHET 的生成率反而下降。

3 结论

利用苧麻麻骨初步碳化后,采用适量的 KF、Na₂SiO₃ 进行负载,制备出了碱性负载型苧麻麻骨碳基催化剂,并用 IR、XRD 对催化剂进行了表征。苧麻麻骨碳基催化剂对 PET 的降解有显著效果, BHET 有一定的回收率。如何提高 BHET 的选择性,有待于进一步研究。采用废弃苧麻麻骨制备负载型碳基催化剂,既实现了将苧麻麻骨变废为宝的想法,又能得到 PET 降解催化剂,符合可持续发展的目标。

参考文献

[1] 周文聪,杨锋,陈飞飞,等. 废弃 PET 聚酯醇解技术进展. 武汉科技学院学报,2008,21(12):16-17.
[2] 刘桂洋. 废聚对苯二甲酸乙二醇酯的资源化回收利用技术研究[D]. 上海:上海大学环境与化学工程学院,2010.

[3] 王蒙,王明召. PET 塑料的化学降解. 中国教育技术装备,2011(9):32-34.
[4] 王奎,蒋剑春,孙康,等. 活性炭负载固体碱催化剂催化制备蔗糖酯. 化学反应工程与工艺,2011,27(2):139-142.
[5] 张建飞. 对苯二甲酸二乙酯(DTP)及聚酯(PET)纤维生物降解性研究[D]. 天津:天津工业大学,2003. (责编 亦非)

(上接第 100 页)

在弯曲强度指标上,采用 M40J 纤维制备的 C/C-SiC 材料对工艺条件改变更为敏感,变化幅度较大。

3 结论

C/C-SiC 复合材料通过调节基体中的碳基体与 SiC 基体两个组分的相对比例,可在一定范围内调节材料的强度与刚度。通过更为细致的摸索,可根据实际使用要求对材料制备工艺进行定制优化,制备出所需的合适材料。

(1) 采用 M40J 碳纤维制备的 C/C-SiC 复合材料弯曲模量上大于同种工艺下采用 T300 碳纤维制备的 C/C-SiC 复合材料。

(2) M40J 碳纤维通过 160h 的热解碳沉积工艺制备得到低密度 C/C 复合材料坯体,再通过 PIP 工艺引入 SiC 基体致密化得到的 C/C-SiC 复合材料弯曲强度达到 318.6MPa,弯曲模量 51.2GPa,在制备的 4 组材料体系中综合力学性能最好。

参考文献

[1] 周瑞发,韩雅芳,李树索. 高温结构材料. 北京:国防工业出版社,2006:44-47.
[2] Campbell T, Josephing, Min J, et al. Dynamic properties of 3-D reinforced C/SiC for the RS-2200 liner aerospace engine. Ceramic Engineering and Society Proceedings, 2000, 21(3): 1-9.
[3] 肖鹏,熊翔,张红波,等. C/C-SiC 陶瓷制动材料的研究现状与应用. 中国有色金属学报,2005,15(5): 667-673.
[4] 任芸芸,熊翔,肖鹏,等. 碳纤维增强碳化硅复合材料氧化行为的研究. 矿冶工程,2004,24(2):78-80.
[5] 张智,郝志彪,闫联生. C/ C-SiC 复合材料制备方法及应用现状. 炭素,2008,134(2):29-35.
[6] 马青松,陈朝辉,郑文伟,等. 先驱体转化法制备连续纤维增强陶瓷基复合材料的研究. 材料科学与工程,2001(4):110-115.
[7] Chen M W, Qiu H P, Jiao J, et al. Preparation of high performance SiC/SiC composites through PIP process. Key Engineering Materials, 2013, 544: 43-47.
[8] 朱耘玘,邱海鹏,孙明,等. C/C-SiC 复合材料两种制备工艺及材料性能. 航空制造技术,2009(S1):118-121.
[9] 李同起,胡子君,许正辉,等. 单向 C/C 复合材料中碳纤维和热解碳微结构的 XRD 法分析. 宇航材料工艺,2009(5):74-77.
[10] 罗征,周新贵,于海蛟,等. 三维四向复合材料微观模型的研究现状及展望. 材料导报,2010,24(2):117-120.

(责编 深蓝)