

廢電腦塑膠物質添加觸媒熱裂解之研究

蔣岳峰、吳照雄

E-mail: 9417443@mail.dyu.edu.tw

摘要

中文摘要 國內每年產生的廢資訊產品，若無妥善處理，會對環境造成嚴重的污染。因此本計畫以熱裂解法處理廢電腦塑膠外殼，將之分解成化學原料或氣/液體燃料，相信對於資源回收再利用，有極大的幫助。本研究以探討觸媒對桌上型電腦監視器及筆記型電腦塑膠物質熱裂解影響為主。桌上型電腦監視器外殼成分主要為丙烯(acrylonitrile)、丁二烯(butadiene)及苯乙烯(styrene)三成分之共聚合物(ABS)；而筆記型電腦塑膠外殼主要成分為聚碳酸酯/丙烯-丁二烯-苯乙烯之共聚合物(PC/ABS)。熱裂解或氯化反應非常複雜，可能由許多連續性或並行的反應組成。因為觸媒有選擇性，對不同的反應其反應活化能降低的效果也不同，故系統中加入觸媒時，會影響反應動力學，也會改變氣(液)體產物產率與組成。動力分析方面，在氮氣中加入不同觸媒與ABS樹脂或PC/ABS樹脂進行熱裂解反應，利用不同的升溫速率(分別為2、5及10 K/min)，所得之重量消失曲線，經由計算求得不同的動力參數(E、A、n)。ABS樹脂在添加Clay觸媒與Ni觸媒後，平均反應活化能分別為37.55與42.0 kcal/mol；PC/ABS樹脂在添加Clay觸媒與Ni觸媒後，平均反應活化能分別為43.9與44.7 kcal/mol。產物分析方面，ABS樹脂添加觸媒後，在氮氣中恆溫裂解之氣體、粗裂解油及固體殘餘物百分比分別約為8-15、70-82及8-14%；而PC/ABS樹脂添加觸媒後，在氮氣中恆溫裂解之氣體、粗裂解油及固體殘餘物百分比分別約為25-27、55-56及18-19%。

關鍵詞：熱裂解、ABS樹脂、PC/ABS樹脂、觸媒

目錄

目錄 封面內頁 頁次 簽名頁 授權書.....	iii
中文摘要.....	iv
英文摘要.....	vi
誌謝.....	viii
目錄.....	ix
圖目錄.....	xiii
表目錄.....	xvi
符號說明.....	xx
第一章 序論 1.1 研究緣起 1.2 研究目的 1.3 研究內容與方法	5
第二章 文獻回顧與基本理論 2.1 ABS與PC/ABS樹脂性質之介紹 2.1.1 ABS樹脂性質介紹.....	9
2.1.2 PC/ABS樹脂性質之介紹.....	11
2.2 ABS與PC/ABS熱裂解之相關研究.....	11
2.3 觸媒性質介紹.....	15
2.3.1 觸媒基本性質介紹.....	15
2.3.2 觸媒氫化反應.....	16
2.3.3 BN載體.....	16
2.3.4 Al ₂ O ₃ 載體.....	17
2.3.5 苯的氫化反應.....	17
2.4 觸媒熱裂解之相關研究.....	18
2.5 動力學基本理論分析 21	21
第三章 實驗設備與分析方法 28 3.1 實驗設備與材料 28 3.1.1 熱重量分析系統(TGA)及熱裂解爐系統 28 3.1.2 實驗操作條件 34 3.1.3 實驗步驟 37	28
3.1.4 採樣方法 40 3.1.5 液體產物分餾 42 3.2 分析方法 44 3.2.1 三成分分析 44 3.2.2 元素分析 48 3.2.3 氣體產物成分分析 50	44
3.2.4 液體產物成分分析 53 3.2.5 液體產物燃燒熱分析 54 3.2.6 液體產物黏度分析 55 3.2.7 固體殘餘物灰分分析 56	53
第四章 結果與討論 58 4.1 樣品成分分析 58 4.1.1 三成分分析 58 4.1.2 元素分析 ..58 4.2 廢電腦塑膠物質添加觸媒反應動力模式之建立.....	60
4.2.1 ABS樹脂添加觸媒反應動力模式.....	60
4.2.2 PC/ABS樹脂添加觸媒反應動力模式.....	72
4.3 氣體產物分析.....	93
4.3.1 ABS樹脂添加Clay與Ni觸媒之總氣體產物分析.....	93
4.3.2 PC/ABS樹脂添加Clay與Ni觸媒之總氣體產物分析.....	96
4.4 液體產物分析.....	96
4.4.1 裂解ABS樹脂添加觸媒之固、液體百分比組成分析.....	96
4.4.2 ABS樹脂添加觸媒粗裂解油分餾後之產物分析 101 4.4.3 ABS樹脂添加觸媒粗裂解油分餾之產物黏度分析...126	101
4.4.4 ABS樹脂添加觸媒粗裂解油分餾之產物熱值分析...126 4.4.5 裂解PC/ABS樹脂添加觸媒之固、液體百分比組成分析.....	131
4.4.6 PC/ABS樹脂添加觸媒粗裂解油分餾後之產物分析.....	134
4.4.7 PC/ABS樹脂添加觸媒粗裂解油分餾之產物黏度分析.....	141
4.4.8 PC/ABS樹脂添加觸媒粗裂解油分餾之產物熱值分析.....	141
4.5 固體殘餘物分析.....	144
4.5.1 ABS添加觸媒固體殘餘物之元素分析.....	144
4.5.2 ABS添加觸媒固體殘餘物之固定碳分析.....	144
4.5.3 PC/ABS添加觸媒固體殘餘物之元素分析.....	147
4.5.4 PC/ABS添加觸媒固體殘餘物之固定碳分析.....	147
第五章 結論 149 5.1 結論.....	149
5.2 建議 151 參考文獻 152 附錄A 95無鉛汽油與高級柴油之成分分析.....	156

錄B ABS與PC/ABS樹脂裂解液體產物GC/MS分析圖譜.....161	圖目錄	圖1.3.1 觸媒對ABS與PC/ABS樹脂熱裂解研究流程圖	7
圖2.1.1 ABS樹脂結構圖	10	圖2.1.2 PC樹脂結構圖	10
圖3.1.1 熱重量分析系統	29	圖3.1.2 熱裂解爐系統	33
圖3.1.3 分餾設備	43	圖4.2.1 ABS添加不同配比Clay觸媒之TGA曲線圖.....61	61
.....62		圖4.2.2 ABS添加不同配比Ni觸媒之TGA曲線圖.....	62
圖4.2.3 ABS添加10%Clay觸媒之質量遞減因子 (M) 與溫度 (T) 之關係圖	63	圖4.2.4 ABS添加10%Ni觸媒之質量遞減因子 (M) 與溫度 (T) 之關係圖	64
圖4.2.5 ABS樹脂添加10%Clay觸媒在氮氣中熱裂解反應速率 (r) 與溫度 (T) 之關係圖	66	圖4.2.6 ABS樹脂添加10%Ni觸媒在氮氣中熱裂解反應速率 (r) 與溫度 (T) 之關係圖	67
圖4.2.7 ABS樹脂添加10%Clay觸媒在氮氣中熱裂解反應活化能 (E) 與轉化率 (X) 之關係圖	69	圖4.2.8 ABS樹脂添加10%Ni觸媒在氮氣中熱裂解反應活化能 (E) 與轉化率 (X) 之關係圖	70
圖4.2.9 ABS樹脂添加10%Clay觸媒在氮氣中熱裂解反應級數 (n) 與頻率因子 (A) 73	73	圖4.2.10 ABS樹脂添加10%Ni觸媒在氮氣中熱裂解反應級數 (n) 與頻率因子 (A) 74	74
圖4.2.11 ABS樹脂添加10%Clay觸媒在氮氣中熱裂解質量遞減因子 (M) 與反應溫度 (T) 之理論值與實驗值比較圖	75	圖4.2.12 ABS樹脂添加10%Ni觸媒在氮氣中熱裂解質量遞減因子 (M) 與反應溫度 (T) 之理論值與實驗值比較圖	76
圖4.2.13 PC/ABS樹脂添加不同配比Clay觸媒之TGA曲線圖....78	78	圖4.2.14 PC/ABS樹脂添加不同配比Ni觸媒之TGA曲線圖....79	79
圖4.2.15 PC/ABS添加20%Clay觸媒之質量遞減因子 (M) 與溫度 (T) 之關係圖	80	圖4.2.16 PC/ABS添加20%Ni觸媒之質量遞減因子 (M) 與溫度 (T) 之關係圖	81
圖4.2.17 PC/ABS樹脂添加20%Clay觸媒在氮氣中熱裂解反應速率 (r) 與溫度 (T) 之關係圖	82	圖4.2.18 ABS樹脂添加20%Ni觸媒在氮氣中熱裂解反應速率 (r) 與溫度 (T) 之關係圖	83
圖4.2.19 PC/ABS樹脂添加20%Clay觸媒在氮氣中熱裂解反應活化能 (E) 與轉化率 (X) 之關係圖	86	圖4.2.20 PC/ABS樹脂添加20%Ni觸媒在氮氣中熱裂解反應活化能 (E) 與轉化率 (X) 之關係圖	87
圖4.2.21 PC/ABS樹脂添加20%Clay觸媒在氮氣中熱裂解第一階反應級數 (n1) 與頻率因子 (A1) 89	89	圖4.2.22 PC/ABS樹脂添加20%Clay觸媒在氮氣中熱裂解第二階反應級數 (n2) 與頻率因子 (A2) 90	90
圖4.2.23 PC/ABS樹脂添加20%Ni觸媒在氮氣中熱裂解第一階反應級數 (n1) 與頻率因子 (A1) 91	91	圖4.2.24 PC/ABS樹脂添加20%Ni觸媒在氮氣中熱裂解第二階反應級數 (n2) 與頻率因子 (A2) 92	92
圖4.2.25 PC/ABS樹脂添加20%Clay觸媒在氮氣中熱裂解質量遞減因子 (M) 與反應溫度 (T) 之理論值與實驗值比較圖...94	94	圖4.2.26 PC/ABS樹脂添加20%Ni觸媒在氮氣中熱裂解質量遞減因子 (M) 與反應溫度 (T) 之理論值與實驗值比較圖.....95	95
圖4.3.1 ABS樹脂添加10%Clay觸媒裂解氣體產物FID圖譜...97	97	圖4.3.2 ABS樹脂添加10%Ni觸媒裂解氣體產物FID圖譜.....98	98
圖4.3.3 PC/ABS樹脂添加20%Clay觸媒裂解氣體產物FID圖譜.....99	99	圖4.3.4 PC/ABS樹脂添加20%Ni觸媒裂解氣體產物FID圖譜.....100	100
表目錄		表1.1.1 台灣地區廢資訊物品回收稽核認證量統計表	2
表1.1.2 桌上型監視器拆解組成重量成分分析表.....4	4	表1.1.3 筆記型電腦拆解組成成分分析表.....4	4
表3.2.1 觸媒之成分比較表.....45	45	表4.1.1 ABS與PC/ABS之三成分分析表.....59	59
表4.1.2 ABS與PC/ABS之元素分析.....59	59	表4.2.1 ABS添加Clay與Ni觸媒在氮氣中熱裂解最大反應速率應對之溫度.....68	68
表4.2.2 ABS樹脂添加Clay與Ni觸媒在氮氣中熱裂解反應平均活化能.....71	71	表4.2.3 PC/ABS添加Clay與Ni觸媒在氮氣中熱裂解最大反應速率應對之溫度.....85	85
表4.2.4 PC/ABS樹脂添加Clay與Ni觸媒在氮氣中熱裂解反應平均活化能.....88	88	表4.4.1 ABS樹脂添加10%Clay觸媒之各溫度固、液與氣體裂解百分比組成.....102	102
表4.4.2 ABS樹脂添加10%Ni觸媒之各溫度固、液與氣體裂解百分比組成.....103	103	表4.4.3 ABS有無添加觸媒之固、液、氣體產率.....104	104
表4.4.4 ABS樹脂添加10%Clay觸媒各溫度分餾液體佔粗裂解油之重量百分比.....105	105	表4.4.5 ABS樹脂添加10%Clay觸媒375 恆溫裂解之粗裂解油經216 液相分餾之液體產物分析.....106	106
表4.4.6 ABS樹脂添加10%Clay觸媒375 恆溫裂解之粗裂解油經216-286 液相分餾之液體產物分析.....107	107	表4.4.7 ABS樹脂添加10%Clay觸媒375 恆溫裂解之粗裂解油經286-326 液相分餾之液體產物分析.....108	108
表4.4.8 ABS樹脂添加10%Clay觸媒400 恆溫裂解之粗裂解油經216 液相分餾之液體產物分析.....109	109	表4.4.9 ABS樹脂添加10%Clay觸媒400 恆溫裂解之粗裂解油經216-286 液相分餾之液體產物分析.....110	110
表4.4.10 ABS樹脂添加10%Clay觸媒400 恆溫裂解之粗裂解油經286-328 液相分餾之液體產物分析.....111	111	表4.4.11 ABS樹脂添加10%Clay觸媒425 恆溫裂解之粗裂解油經216 液相分餾之液體產物分析.....112	112
表4.4.12 ABS樹脂添加10%Clay觸媒425 恆溫裂解之粗裂解油經216-286 液相分餾之液體產物分析.....113	113	表4.4.13 ABS樹脂添加10%Clay觸媒425 恆溫裂解之粗裂解油經286-326 液相分餾之液體產物分析.....114	114
表4.4.14 ABS樹脂添加10%Ni觸媒各溫度分餾液體佔粗裂解油之重量百分比.....116	116	表4.4.15 ABS樹脂添加10%Ni觸媒375 恆溫裂解之粗裂解油經216 液相分餾之液體產物分析.....117	117
表4.4.16 ABS樹脂添加10%Ni觸媒375 恆溫裂解之粗裂解油經216-286 液相分餾之液體產物分析.....118	118	表4.4.17 ABS樹脂添加10%Ni觸媒375 恆溫裂解之粗裂解油經286-326 液相分餾之液體產物分析.....119	119
表4.4.18 ABS樹脂添加10%Ni觸媒400 恆溫裂解之粗裂解油經216 液相分餾之液體產物分析.....120	120	表4.4.19 ABS樹脂添加10%Ni觸媒400 恆溫裂解之粗裂解油經216-286 液相分餾之液體產物分析.....121	121
表4.4.20 ABS樹脂添加10%Ni觸媒400 恆溫裂解之粗裂解油經286-326 液相分餾之液體產物分析.....122	122	表4.4.21 ABS樹脂添加10%Ni觸媒425 恆溫裂解之粗裂解油經216 液相分餾之液體產物分析.....123	123
表4.4.22 ABS樹脂添加10%Ni觸媒425 恆溫裂解之粗裂解油經216-286 液相分餾之液體產物分析.....			

.....124	表4.4.23 ABS樹脂添加10%Ni觸媒425 恆溫裂解之粗裂解油經286-326 液相分餾之液體產物分析.....127	表4.4.25 ABS添加10%Ni觸媒液體產物之黏度.....
.....125	表4.4.24 ABS添加10%Clay觸媒液體產物之黏度.....129	表4.4.27 ABS添加10%Ni觸媒液體產物燃燒熱分析.....
.....128	表4.4.26 ABS添加10%Clay觸媒液體產物燃燒熱分析.....130	表4.4.28 PC/ABS樹脂添加20%Clay觸媒反應溫度液體產物與最後固體殘餘物百分比組成.....
.....132	表4.4.29 PC/ABS樹脂添加20%Ni觸媒反應溫度液體產物與最後固體殘餘物百分比組成.....133	表4.4.31 PC/ABS樹脂添加20%Clay觸媒分餾之粗裂解油重量百分比.....
.....132	表4.4.30 PC/ABS有無添加觸媒之固、液、氣體產率.....135	表4.4.32 PC/ABS樹脂添加20%Clay觸媒427 恆溫裂解之粗裂解油經300 液相分餾之液體產物分析.....
.....136	表4.4.33 PC/ABS樹脂添加20%Clay觸媒527 恆溫裂解之粗裂解油經300 液相分餾之液體產物分析.....137	表4.4.34 PC/ABS樹脂添加20%Ni觸媒分餾之粗裂解油重量百分比.....
.....138	表4.4.35 PC/ABS樹脂添加20%Ni觸媒427 恆溫裂解之粗裂解油經300 液相分餾之液體產物分析.....139	表4.4.36 PC/ABS樹脂添加20%Ni觸媒527 恆溫裂解之粗裂解油經300 液相分餾之液體產物分析.....
.....140	表4.4.37 PC/ABS添加不同觸媒液體產物之黏度.....142	表4.4.38 PC/ABS添加不同觸媒液體產物之燃燒熱.....
.....143	表4.5.1 ABS樹脂添加10%Clay觸媒固體殘餘物元素分析表.....145	表4.5.2 ABS樹脂添加10%Ni觸媒固體殘餘物元素分析表.....
.....146	表4.5.3 PC/ABS樹脂添加20%Clay觸媒固體殘餘物之元素分析.....148	表4.5.4 PC/ABS樹脂添加20%Ni觸媒固體殘餘物之元素分析.....

參考文獻

- 參考文獻 1. www.epa.gov.tw 2. www.niea.gov.tw 3. www.nchu.edu.tw/~rict/ 4. Buekens, A. G. and Huang, H., "Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes," *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 23, PP. 163~181 (1998). 5. Day, M., Cooney, J. D. and Touchette, B. C., "Pyrolysis of mixed plastics used in the electronics industry," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 52, PP. 199~224 (1999). 6. Dong, D., Tasaka, S., Aikawa, S., Kamiya, S., Inagaki, N. and Inoue, Y., "Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer in bean oil," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 73, PP. 319~326 (2001). 7. Gersten, J., Fainberg, V., Garbar A., Hetsroni, G. and Shindler Y., "Utilization of waste polymers through one-stage low temperature pyrolysis with oil shale," *Fuel*, Vol. 78, PP.987-990 (1999). 8. Herrera, M., Matuschek, G. and Kettrup, A., "Fast identification of polymer additives by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 70, PP. 35~42 (2003). 9. Hubacek, M., Ueki, M., Sato, T., Brozek, V., "High-temperature behaviour of hexagonal boron nitride," *Thermochimica Acta* 282/283, PP. 359-367 (1996). 10. Lee, S. Y., Yoon, J. H., Kim, J. R. and Park, D.W., "Catalytic degradation of polystyrene over natural clinoptilolite zeolite," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 74, PP.297~305 (2001). 11. Lin, S. D., and Vannice M. A., "Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons over Supported Pt Catalysts .I. Benzene Hydrogenation," *Journal of Catalysis* 143, PP. 539~553 (1993). 12. Lu, L. F., Price, D., Milnes, G. J., Carty, P. and White, S., "GC/MS studies of ABS/CPVC blends," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 64, PP. 601~603 (1999). 13. Mihai, B., Uddin, M. A., Akinori, M., Yusaku, S. and Cornelia, V., "The role of temperature program and catalytic system on the quality of acrylonitrile/butadiene/styrene oil," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 63, PP. 43~57 (2002). 14. Monila, R., and Poncelet, G., "Hydrogenation of Benzene over Alumina-Supported Nickel Catalysts Prepared from Ni(II) Acetylacetonate," *Journal of Catalysis* 199, PP. 162~170 (2001). 15. Pawelec, B., Mariscal, R., Navarro, R. M., van Bokhorst, S., Rojas, S., Fierro, J. L. G., "Hydrogenation of aromatics over supported Pt-Pd catalysts," *Applied Catalysis A:General* 225, PP. 223~237 (2002). 16. Shun, D., Bae, D. H., Cho, S. H. and Han, K. H., "Bench scale fluidized bed pyrolysis of waste ABS resin," *Korea Institute of Energy Research*, PP. 305~343 (1995). 17. Ueki, H., Hirose, T., Horikawa, S., Takai, Y., Taka, M., Azuma, N. and Ueno, A., "Catalytic degradation of polystyrene into styrene and a design of recyclable polystyrene with dispersed catalysts," *Catalysis Today*, Vol. 62, PP.67-75 (2000). 18. Wang, J., Li, Q., Yao, J., "The effect of metal-acid balance in Pt-loading dealuminated Y zeolite catalysts on the hydrogenation of benzene," *Applied catalysis A:General* 184, PP. 181~188 (1999). 19. Wang, S., Hu, Y., Wang, Z., Yong, T., Chen, Z. and Fan, W., "Synthesis and characterization of polycarbonate/ABS/ montmorillonite nanocomposites," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 80, PP. 157~161 (2003). 20. Yang, M. H., "The thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer under various gas conditions," *Polymer testing*, Vol. 19, PP. 105~110 (2000). 21. 楊思廉, "新材料塑膠", 高立圖書公司(1983)。 22. 松金幹夫、田原省吾、家藤修士著, 賴耿陽譯著, "聚碳酸酯樹脂PC原理與實用", 復漢出版社(1989)。 23. 吳欣益, 陳宗楠, "廢電腦監視器映像管對環境之影響", 大葉大學環境工程學系學士論文(1997)。 24. 孫逸民, 陳玉舜, 趙敏勳, 謝明學, 劉興鑑, "儀器分析"(1997)。 25. 劉玉芬, "氧氣對鋁箔包熱裂解之影響", 國立台灣大學環境工程學研究所碩士論文(1999)。 26. 邱淑哲, 鄭武順, "聚丙烯觸媒裂解反應之研究", 明志技術學院化學工程系碩士論文(2000)。 27. 陳柏強, "桌上型電腦塑膠物質熱裂解資源回收之研究", 大葉大學環境工程學研究所碩士論文(2003)。 28. 林建興, "筆記型電腦塑膠物質熱裂解資源回收之研究", 大葉大學環境工程學研究所碩士論文(2004)。 29. 陳昭宇, "Pt/BN觸媒在氫化反應上活性與選擇性探討" 台灣大學化學工程學研究所碩士論文(2004)。