

Study on Pyrolysis of Waste Plastics with Catalysts

蔣岳峰、吳照雄

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

ABSTRACT

Abstract There are a large number of waste information products produced every year. It will cause serious pollution to the environment if there are not treated properly. In order to decrease the environmental problems and recover the valuable resources, the pyrolysis method was used in this study to recover the reusable plastics contained in the waste computers. It is the purpose to study the effects of the catalysts on the pyrolysis of the waste plastics in the computer monitor and note-book computer. The plastics of waste CRT and note-book computer are composed of acrylonitriles-butadiene-styrene terpolymer (ABS resin) and polycarbonates/acrylonitrile-butadiene-styrene (PC/ABS resin), respectively. The pyrolysis or gasification reactions are very complex. It may includes a lot of series or competitive reactions. Owing to the selectivity of catalysts, the activation energy may be different with different kind of catalysts. Form the experimental results, the composition of gas, liquid, and solid products changed with the addition of catalysts. For the kinetic analysis, the pyrolysis of ABS and PC/ABS were carried out with the heating rates of 2, 5, and 10 K/min and in N₂ environment. The weight-losing curves and the kinetic parameters (E, A, n) were obtained in this study. The activation energy of ABS resin with catalysts were 37.55, and 42.0 kcal/mol ; the activation energy of PC/ABS resin with catalysts were 43.9, and 44.7 kcal/mol. For the pyrolysis products, the pyrolysis products of the analysis of ABS resin includes gas, oil, and residue, which the percentage were 8-15, 70-82, and 8-14%, respectively, by the pyrolysis in N₂ with catalysts. The products of the analysis of PC/ABS resin includes gas, oil, and residue, which the percentage were 25-27, 55-56, and 18-19%, respectively, by the pyrolysis in N₂ with catalysts.

Keywords : pyrolysis、ABS、PC/ABS、catalyst

Table of Contents

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 3.1.3 研究內容與方法 5	
第二章 文獻回顧與基本理論 8.2.1 ABS與PC/ABS樹脂性質之介紹 8.2.1.1 ABS樹脂性質介紹.....	9
8.2.1.2 PC/ABS樹脂性質之介紹.....	11
2.2 ABS與PC/ABS熱裂解之相關研究.....	15
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	
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 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 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	
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 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	附錄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	圖	43
圖4.2.1 ABS添加不同配比Clay觸媒之TGA曲線圖.....	61	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	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	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	圖4.2.14 PC/ABS樹脂添加不同配比Ni觸媒之TGA曲線圖.....
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	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
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	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	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	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	圖4.3.1 ABS樹脂添加10%Clay觸媒裂解氣體產物FID圖譜...97
圖4.3.2 ABS樹脂添加10%Ni觸媒裂解氣體產物FID圖譜.....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	圖4.3.4 PC/ABS樹脂添加20%Ni觸媒裂解氣體產物FID圖譜.....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	表1.1.3 筆記型電腦拆解組成成分分析表.....4	表3.2.1 觸媒之成分比較表.....45	表4.1.1 ABS與PC/ABS之三成分分析表.....59	表4.1.2 ABS與PC/ABS之元素分析.....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	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	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	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	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
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	表4.4.3 ABS有無添加觸媒之固、液、氣體產率.....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	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	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
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	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	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	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	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
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	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	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	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	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
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	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	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	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	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	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
.....	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.....	125
.....	125	表4.4.24 ABS添加10%Clay觸媒液體產物之黏度.....	127	表4.4.25 ABS添加10%Ni觸媒液體產物之黏度.....
.....	128	表4.4.26 ABS添加10%Clay觸媒液體產物燃燒熱分析.....	129	表4.4.27 ABS添加10%Ni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
.....	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.....	132
.....	132	表4.4.30 PC/ABS有無添加觸媒之固、液、氣體產率.....	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.....
.....	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.....	148	

REFERENCES

- 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

