



基于裂解气质联用技术研究氯化石蜡的热裂解行为

魏凯佳¹, 姚若兰¹, 李楠¹, 陈海相¹, 戴宏翔²

(1. 浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018; 2. 杭州市质量技术监督检测院, 杭州 310019)

摘要: 采用在线热裂解-气相色谱/质谱联用(Py-GC/MS)技术研究了氯化石蜡的热裂解行为。首先利用热重分析法对氯化石蜡的热稳定性进行分析,再用微炉式裂解器对氯化石蜡进行在线热裂解,通过气质联用仪对裂解产物进行组分分离和结构鉴定,并探讨了氯化石蜡的裂解机理。结果表明:氯化石蜡的热失重发生在 300~400 °C 区间,最大失重速率温度为 340 °C,在 750 °C 下裂解的产物中至少鉴定出 49 种组分;氯化石蜡在 400~500 °C 时的裂解产物主要为氯化氢、二氧化碳和石蜡烯,600~900 °C 时的裂解产物中多环芳烃的含量变大;氯化石蜡裂解机理可分为两个阶段,第一阶段为消除反应,第二阶段为芳构化过程。该研究为废旧塑料和纺织品在裂解回收时裂解温度的选择提供一定的理论支持。

关键词: 氯化石蜡;在线热裂解;气质联用;裂解行为;芳构化

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2021)01-0064-06

Investigation on the pyrolysis behavior of chlorinated paraffin through gas chromatography-mass spectrometry combined with on-line pyrolysis

WEI Kaijia¹, YAO Ruolan¹, LI Nan¹, CHEN Haixiang¹, DAI Hongxiang²

(1. Key Laboratory for Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Hangzhou Institute of Test and Calibration for Quality and Technology Supervision, Hangzhou 310019, China)

Abstract: The pyrolysis behavior of chlorinated paraffin was investigated by gas chromatography-mass spectrometry combined with on-line pyrolysis (Py-GC/MS). The thermal stability of chlorinated paraffin was analyzed by thermogravimetry, and the on-line pyrolysis of chlorinated paraffin was carried out with a micro-furnace pyrolysis apparatus. The pyrolysis products were separated and structurally identified by GC/MS apparatus, the pyrolysis mechanism of chlorinated paraffin was also discussed. The results showed that the thermogravimetric loss of chlorinated paraffin occurred between 300 °C and 400 °C, and the maximum mass loss rate temperature was about 340 °C; at least 49 components of pyrolysis products were separated and identified at 750 °C. At 400~500 °C, the pyrolysis products of chlorinated paraffin were mainly hydrogen chloride, carbon dioxide and paraffin alkene, and the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the pyrolysis products increased at 600~900 °C. The pyrolysis mechanism of chlorinated paraffin could be divided into two stages: the first was elimination reaction and the second was aromatization process. This study provides some theoretical support for the selection of pyrolysis temperature in the pyrolysis recycling process of waste plastics and textiles.

Key words: chlorinated paraffin; on-line pyrolysis; GC/MS; pyrolysis behavior; aromatization

收稿日期: 2020-09-29 网络出版日期: 2020-11-30

基金项目: 浙江省质监系统科研项目(20180348); 国家自然科学基金项目(51703201)

作者简介: 魏凯佳(1996-), 女, 浙江嵊州人, 硕士研究生, 主要从事功能高分子材料方面的研究。

通信作者: 陈海相, E-mail: chx@zstu.edu.cn

0 引言

目前塑料、纺织品等废弃物的回收方法主要有焚烧法、掩埋法、机械回收法和裂解回收法等^[1-2]。焚烧法处理废弃物对环境不友好,会增加空气中 CO_2 、 NO_x 、 SO_2 等气体的含量;掩埋法处理会占用大量耕地并污染地下水;机械回收法无法处理热固性塑料和复合材料等;热裂解法则在高温及无氧条件下进行,使聚合物大分子结构断裂形成低分子化合物,可处理难以降解或无法机械回收的废旧纺织品或塑料,是利环境和资源利用的废弃物处理新工艺。增塑剂作为塑料、纺织品中的一类重要助剂,在裂解回收废弃塑料、纺织品时应考虑其裂解影响。王强等^[3-4]研究了增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)在不同裂解温度下产生的裂解产物对裂解回收废旧橡胶和塑料的影响,认为在裂解回收过程中需选择合适的裂解工艺和裂解温度。然而,氯化石蜡作为我国增塑剂系列中使用量第三的品种,仅次于DOP和DBP^[5],至今却还没有裂解方面的相关研究。因此,废弃纺织品、塑料在裂解回收^[6]或垃圾焚烧的过程中有必要研究氯化石蜡的高温裂解对环境造成的影响。

氯化石蜡(Chlorinated paraffins, CPs)是正构烷烃经氯化技术而生成的产品,又称多氯代烷烃(Polychlorinated n-alkanes, PCAs)^[7],其分子式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-m}+2\text{Cl}_m$ ($n=10\sim30$, $m=1\sim17$)。氯化石蜡因自身较好的化学稳定性、阻燃性、电绝缘性以及廉价等优点,被广泛用作增塑剂、润滑油添加剂、阻燃剂、加脂材料等^[8-11]。氯化石蜡产品常按氯含量的不同(一般在30%~72%之间^[12])分为氯化石蜡-42、氯化石蜡-52和氯化石蜡-70。氯化石蜡-42为淡黄色油状液体,常用作增塑剂和拉延工艺用油^[13];氯化石蜡-52为浅黄色至黄色黏稠液体,可改善热塑性涂料的柔韧性^[14];氯化石蜡-70为白色粉末状,常用作阻燃剂和烟花中的增色剂^[15]。

本文以氯化石蜡-42为研究对象,采用在线裂解-气相色谱/质谱联用(Py-GC/MS)技术,研究了不同温度下氯化石蜡的裂解行为,同时探讨了氯化石蜡的裂解机理。本文的研究结果可为废旧塑料和纺织品在裂解回收时裂解温度的选择提供一定的理论支持。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氯化石蜡-42(氯含量42%,密度1.149 g/cm³,

天津市科密欧化学试剂有限公司)。

Agilent 7890B-5977A型气相色谱-质谱联用仪(美国Agilent公司);PY-3030D型微炉式裂解器(日本Frontier公司);TGA/DSC 1型热重及同步热分析仪(瑞士METTLER TOLEDO公司);AG135型电子天平(瑞士METTLER TOLEDO公司);HP-5MS色谱柱(美国Agilent公司)。

1.2 仪器分析条件

气相色谱:色谱柱型号为弱极性HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);进样口温度为280 °C;升温程序为初始温度50 °C,保持1 min,再以10 °C/min的速率升温到280 °C,保持3 min;分流比为20:1;载气为氦气;柱流量为1.0 mL/min。

质谱检测器:电子轰击(EI)离子源,电子能量为70 eV,离子源温度为230 °C;四极杆温度为150 °C;接口温度为280 °C;测定方式为全扫描模式(SCAN),质量扫描范围为15~450 amu。

裂解器:裂解温度为400~900 °C;裂解时间为30 s;接口温度为300 °C。

热重分析仪:样品置于铝坩埚中,采用高纯氮气作为保护气,流量为50 mL/min,以20 °C/min的升温速率从25 °C升到800 °C。

1.3 实验方法

称取一定量氯化石蜡置于样品杯中,单击进样器手柄将样品杯以自由落体方式放入石英裂解管中,样品裂解产物直接进入联用的气相色谱/质谱联用仪进行分离分析,利用Nist 14标准谱库检索鉴定裂解产物的结构,采用峰面积归一化法计算裂解产物的百分含量。

2 结果与讨论

2.1 氯化石蜡的热稳定性分析

采用本文上述仪器分析条件对氯化石蜡进行热重分析,得到氯化石蜡的热重/微商热重(TG/DTG)曲线,如图1所示。由图1可见,氯化石蜡的热失重发生在温度300~400 °C区间,最大失重速率温度为340 °C。当温度超过430 °C后,氯化石蜡的热失重曲线趋于平稳,热分解残留在5%以下。

2.2 氯化石蜡的裂解产物鉴定

使用微炉式裂解器和气相色谱/质谱联用仪按照本文上述仪器分析条件对氯化石蜡样品进行在线热裂解分析。图2为氯化石蜡在750 °C下热裂解得

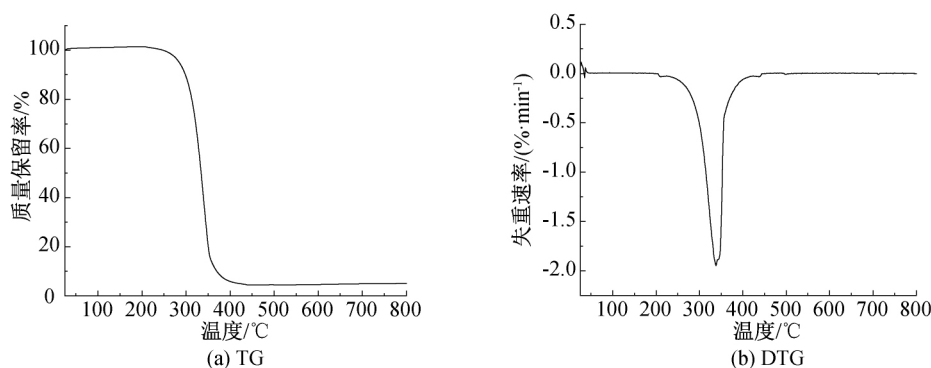


图1 氯化石蜡的热重/微商热重(TG/DTG)曲线

到的总离子流色谱图,利用 Nist 14 标准谱库检索并参考文献[16-17]鉴定分析主要裂解产物组分,主要裂解产物组分见表1。由表1可见,氯化石蜡的裂解产物多样复杂,主要有小分子气体、不饱和烃、单环芳烃以及多环芳烃等类别,包含二氧化碳、氯化氢、1,3-环戊二烯、1,4-环己二烯、苯、甲苯、氯代苯、乙苯、对二甲苯、苯乙烯、邻二甲苯、2-甲基苯乙烯、茚满、茚、丁苯、1-甲基茚、萘、1-甲基萘、联苯、茈、联苯烯、茚、菲、蒽、芘、三亚苯等至少49种组分。

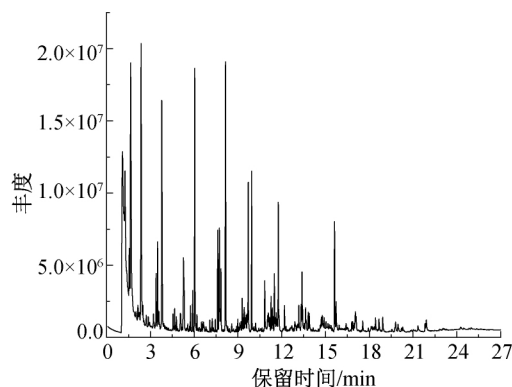


图2 氯化石蜡裂解的总离子流色谱图

表1 750 °C下氯化石蜡主要裂解产物组分

编号	保留时间/min	名称	英文名称	化学式
1	1.049	二氧化碳	Carbon dioxide	CO ₂
2	1.116	氯化氢	Hydrogen chloride	HCl
3	1.272	1,3-环戊二烯	1,3-Cyclopentadiene	C ₅ H ₆
4	1.567	1,4-环己二烯	1,4-Cyclohexadiene	C ₆ H ₈
5	1.660	苯	Benzene	C ₆ H ₆
6	2.152	1-甲基-1,4-环己二烯	1-Methyl-1,4-cyclohexadiene	C ₇ H ₁₀
7	2.373	甲苯	Toluene	C ₇ H ₈
8	3.221	氯代苯	Chlorobenzene	C ₆ H ₅ Cl
9	3.400	乙苯	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀
10	3.502	对二甲苯	p-Xylene	C ₈ H ₁₀
11	3.791	苯乙烯	Styrene	C ₈ H ₈
12	3.814	邻二甲苯	o-Xylene	C ₈ H ₁₀
13	4.664	丙苯	Propylbenzene	C ₉ H ₁₂
14	4.785	3-乙基-甲苯	3-Ethyltoluene	C ₉ H ₁₂
15	5.051	2-乙基-甲苯	3-Ethyltoluene	C ₉ H ₁₂
16	5.276	2-甲基苯乙烯	2-Methylstyrene	C ₉ H ₁₀
17	5.300	3-甲基苯乙烯	3-Methylstyrene	C ₉ H ₁₀
18	5.323	4-甲基苯乙烯	4-Methylstyrene	C ₉ H ₁₀
19	5.750	1-甲基苯乙烯	1-Methylstyrene	C ₉ H ₁₀
20	5.901	二氢化茚	Indane	C ₉ H ₁₀
21	6.048	茚	Indene	C ₉ H ₈
22	6.193	丁苯	n-Butylbenzene	C ₁₀ H ₁₄
23	7.616	3-甲基茚	3-Methylindene	C ₁₀ H ₁₀
24	7.708	1-甲基茚	1-Methylindene	C ₁₀ H ₁₀
25	7.733	奥甘菊环	Azulene	C ₁₀ H ₈

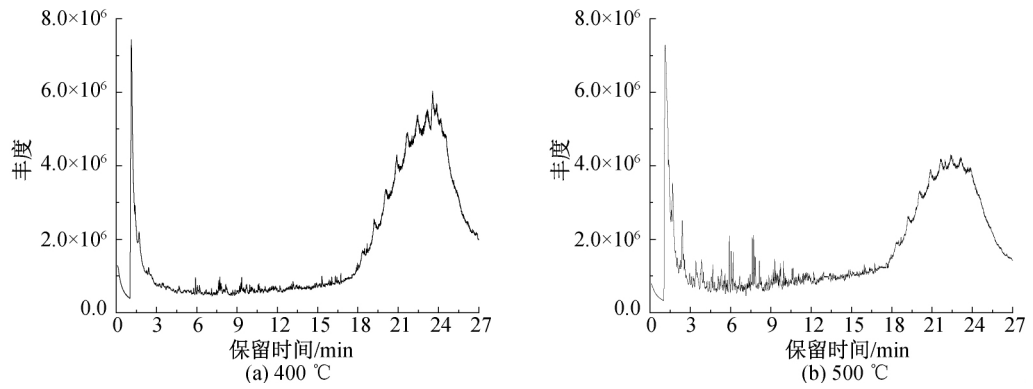
表 1 续

编号	保留时间/min	名称	英文名称	化学式
26	7. 802	1,2,3,4-四氢萘	1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	C ₁₀ H ₁₂
27	7. 842	1,4-二氢萘	1,4-Dihydronaphthalene	C ₁₀ H ₁₀
28	8. 147	萘	Naphthalene	C ₁₀ H ₈
29	9. 290	1,2-二氢-6-甲基萘	1,2-Dihydro-6-methyl-Naphthalene	C ₁₁ H ₁₂
30	9. 436	1,2-二氢-4-甲基萘	1,2-Dihydro-4-methyl-Naphthalene	C ₁₁ H ₁₂
31	9. 709	2-甲基萘	2-Methylnaphthalene	C ₁₁ H ₁₀
32	9. 943	1-甲基萘	1-Methylnaphthalene	C ₁₁ H ₁₀
33	10. 839	联苯	Biphenyl	C ₁₂ H ₁₀
34	11. 081	1-乙基萘	1-Ethyl-naphthalene	C ₁₂ H ₁₂
35	11. 272	茚	Acenaphthene	C ₁₂ H ₁₀
36	11. 498	2-乙烯基萘	2-Ethenylnaphthalene	C ₁₂ H ₁₀
37	11. 770	联苯烯	Biphenylene	C ₁₂ H ₈
38	13. 394	芴	Fluorene	C ₁₃ H ₁₀
39	15. 627	菲	Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀
40	15. 727	蒽	Anthracene	C ₁₄ H ₁₀
41	17. 050	4H-环五菲	4H-Cyclopenta[def]phenanthrene	C ₁₅ H ₁₀
42	18. 428	1,4-二苯基丁二炔	1,4-Diphenylbutadiyne	C ₁₆ H ₁₀
43	18. 664	荧蒽	Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀
44	18. 925	芘	Pyrene	C ₁₆ H ₁₀
45	19. 805	苯并(a)芴	11H-Benzo[a]fluorene	C ₁₇ H ₁₂
46	19. 971	苯并(b)芴	11H-Benzo[b]fluorene	C ₁₇ H ₁₂
47	21. 339	苯并(c)菲	Benzo[c]phenanthrene	C ₁₈ H ₁₂
48	21. 822	苯并(a)蒽	Benzo[a]anthracene	C ₁₈ H ₁₂
49	21. 907	三亚苯	Triphenylene	C ₁₈ H ₁₂

2. 3 温度对氯化石蜡裂解的影响

分别在 400、500、600、700、800、900 ℃ 裂解温度下对氯化石蜡进行裂解试验,获得不同裂解温度下的总离子流色谱图,如图 3 所示。从图 3(a)和(b)中可观察到在较低温度(400~500 ℃)下,裂解峰的最高丰度在 10⁶ 左右,峰数目较少,裂解产物主要为小分子气体类、不饱和烃类和单环芳烃等组分;

在保留时间 18. 00~27. 00 min 间有一个很大的石蜡烯馒头峰,与文献[18-19]相一致;随着裂解温度的增高,馒头峰消失,裂解峰数目增多,裂解峰的丰度增强;在较高温(800~900 ℃)下,裂解峰的最高丰度在 10⁷ 左右,长时间保留组分的峰数目明显增多,出现更多的三环、四环等多环芳烃类裂解产物,如菲、荧蒽、芘等。



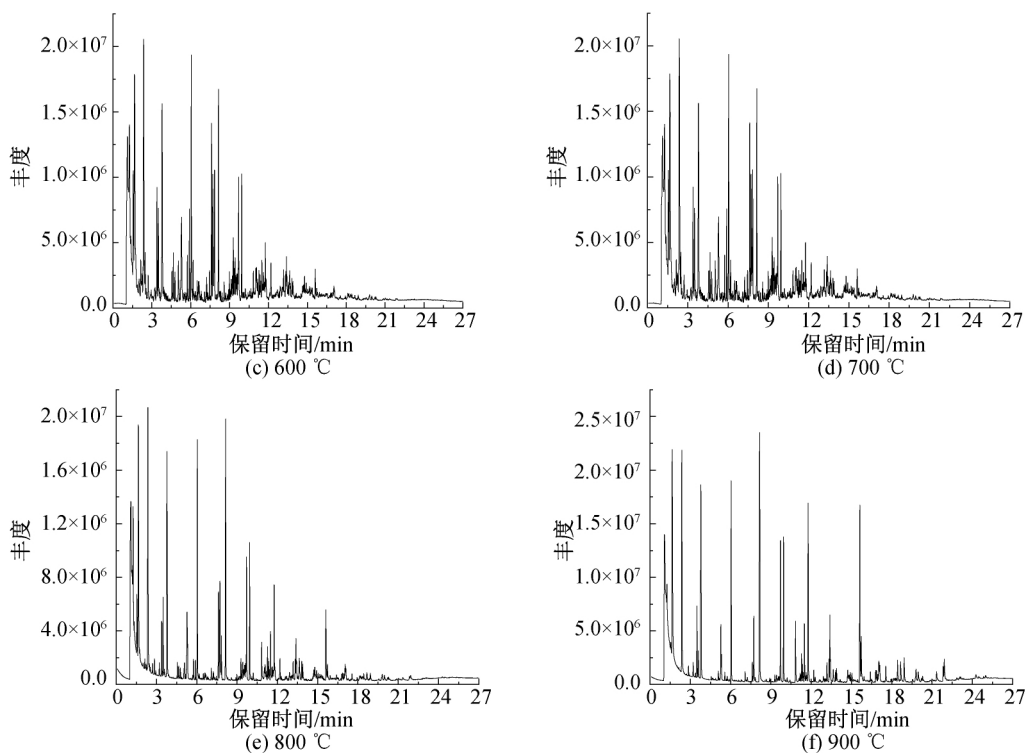


图3 不同温度下的氯化石蜡裂解的总离子流色谱图

图4显示了各种裂解组分的相对峰面积百分比含量与裂解温度的关系。小分子气体类物质在裂解产物中的相对含量分别由400 °C时的35.14%下降到700 °C时的9.05%，再上升到900 °C时的13.30%；不饱和烃类物质从400 °C时的40.05%下降到900 °C时的11.21%；单环芳烃类物质由400 °C时的23.78%增加到600 °C时的52.75%，再下降到900 °C时的34.40%；多环芳烃由400 °C时的0.45%增加到900 °C时的40.93%。随着裂解温度的升高，氯化石蜡裂解产物中小分子气体类物质峰面积百分比含量先下降后升高，不饱和烃类物质峰面积百分比含量一直呈下降趋势，单环芳烃类峰面积百分比含量先增大后下降，而多环芳烃类峰面积百分比含量持续上升。说明随着裂解温度的升高，氯化石蜡裂解产物的芳构化程度越高。

2.4 氯化石蜡的裂解机理

根据GC/MS分离鉴定不同温度下氯化石蜡的裂解产物组分，即主要为小分子气体类、不饱和烃类、单环芳烃类、双环、三环等多环芳烃类，推断氯化石蜡的热裂解机理为以下两个阶段：

a) 消除反应。氯化石蜡在较低温度下先发生消除反应。氯化石蜡属于含氯量较高的一类直链氯代烷烃，在一定条件下可以发生 β 消除反应，即 β -H和Cl原子的消除反应，其反应机理如反应式(1)所示，过程如反应式(2)所示。

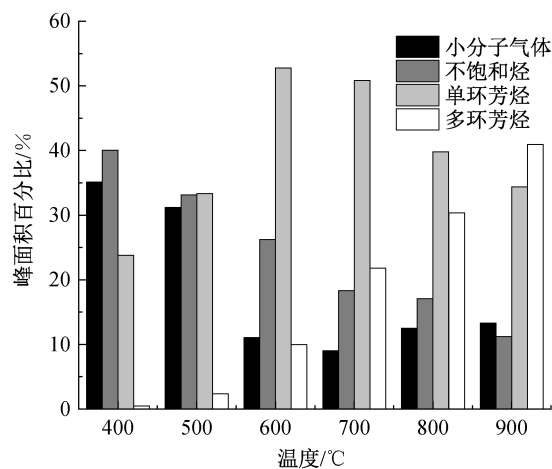
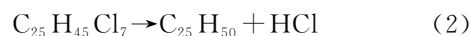
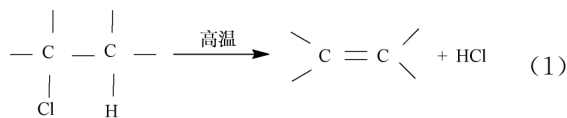


图4 不同温度下氯化石蜡裂解组分的百分比含量直方图



b) 芳构化。在较高温下氯化石蜡除消去反应外，还发生一系列自由基反应。氯化石蜡的分子链发生断裂，形成大量的甲基自由基、乙基自由基和氯自由基等活性中间体，并进一步通过重排、脱氢等反应形成环状化合物，如1,3-环戊二烯，再在高温下发生芳构化反应生成单环芳烃类，如苯、氯代苯；单环芳烃再通过氢转移等步骤生成双环芳烃类，如萘、联苯等；随着温度的进一步增高，双环类芳烃在甲基

自由基、乙基自由基的作用下,通过重排、脱氢、缩聚生成三环类芳烃,其过程如图 5 所示。

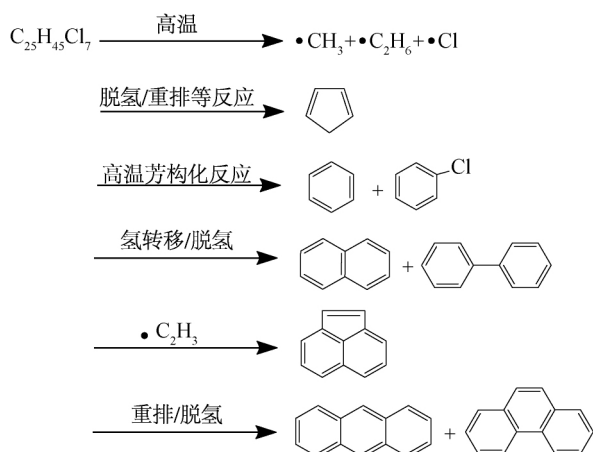


图 5 氯化石蜡在高温下的裂解过程示意

3 结 论

本文运用 Py-GC/MS 和热重分析法分析研究了氯化石蜡的热裂解行为,主要得出以下结论:

a) 热重分析结果表明:氯化石蜡的热稳定性良好,热失重温度区间在 300~400 °C,最大失重速率温度为 340 °C,430 °C 后热分解残留在 5% 以下。

b) 氯化石蜡在线裂解-气相色谱/质谱结果表明:裂解温度显著影响氯化石蜡的热裂解行为,各种裂解产物分布随着裂解温度的不同发生显著的变化。如在 400~500 °C 间,氯化石蜡的裂解产物主要为氯化氢、二氧化碳、石蜡烯和单环芳烃;而在 600~900 °C 间其裂解产物主要为单、多环芳烃,且无氧条件下,温度越高,裂解产物芳构化程度越高,多环芳烃类产物越多且含量越高;到 900 °C 时,氯化石蜡裂解产物中多环芳烃的含量超过单环芳烃。

c) 氯化石蜡的裂解机理主要分两个阶段:第一阶段主要为脱除氯化氢的消去反应;第二阶段为芳构化过程。氯化石蜡的分子链高温裂解断裂形成活性自由基,通过重排、脱氢、缩聚等反应形成各种芳烃。

参考文献:

- [1] 赵娟. 废塑料回收利用的研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2020, 32(4): 60-63.
- [2] 蒋海斌, 张晓红, 乔金樑. 废旧塑料回收技术的研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2019, 36(3): 76-80.
- [3] 王强. 裂解气相色谱质谱法研究增塑剂 DOP 热降解行

为[J]. 新疆大学学报(自然科学版), 2010, 27(2): 218-221.

- [4] 王强, 孙万赋, 唐军, 等. 裂解气相色谱-质谱法研究增塑剂邻苯二甲酸二丁酯的热降解[J]. 质谱学报, 2008, 29(3): 167-171.
- [5] 唐恩涛, 姚丽芹. 氯化石蜡行业现状及发展趋势[J]. 中国氯碱, 2005(2): 1-3.
- [6] 俞东辉. 废旧塑料热裂解技术的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012: 4-12.
- [7] Bayen S, Obbard J P, Thomas G O. Chlorinated paraffins: A review of analysis and environmental occurrence[J]. Environment International, 2006, 32(7): 915-929.
- [8] 敖广. 润滑油常用添加剂种类及作用[J]. 设备管理与维修, 2015(11): 30-33.
- [9] 王中立, 胡先海, 王西弱, 等. 高相容性改性氯化石蜡阻燃增塑剂的合成及在聚氯乙烯中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(8): 1-6.
- [10] 吴振增, 谢拥群, 陈汀杰, 等. 硼酸锌与氯化石蜡对超轻质植物纤维基材料的协同阻燃效应[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2015, 44(5): 548-553.
- [11] Kapustin F L, Kapustin A F. Influence of plasticizers on the properties of fine-grained polymer concrete[J]. Soild State Phenomena, 2020, 299: 72-77.
- [12] 王琰, 朱浩霖, 李琦路, 等. 环境中氯化石蜡的研究进展[J]. 科技导报, 2012, 30(22): 68-72.
- [13] 吴礼丽, 王中立, 胡先海, 等. 高效氯化石蜡增塑剂的分子设计及性能[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(7): 132-137.
- [14] 玉渊, 陆强, 赵文斐, 等. 影响与提高热塑性丙烯酸建筑外墙涂料漆膜性能的因素分析[J]. 化工技术与开发, 2017, 46(4): 20-23.
- [15] 刘庭亮, 马璟, 王杰, 等. 氯化石蜡 70# 在烟花中的应用研究[J]. 企业技术开发, 2018, 37(9): 50-51.
- [16] 王强, 王静, 曹亚丽, 等. 气相色谱-质谱法研究聚氯乙烯的热裂解行为[J]. 塑料科技, 2012, 40(5): 93-95.
- [17] 马燕, 王强, 高晶, 等. 裂解气相色谱-质谱法研究聚氯乙烯树脂的热降解[J]. 化学试剂, 2009, 31(11): 910-912.
- [18] 杜湖泽, 常群玲, 王胜杰, 等. 氯化石蜡-70 脱氯制备石蜡烯及性能表征[J]. 化工进展, 2013, 32(12): 2842-2845.
- [19] Cataldo F. Synthesis of polyynes by dehydrohalogenation of chlorinated paraffins[J]. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1999, 264(1): 65-72.

(责任编辑:刘国金)