

陈烈强, 黄斯珉, 陈源. 2009. 电视机外壳热解油中 1, 2, 4, 5-四溴苯催化脱溴研究 [J]. 环境科学学报, 29(10): 2148–2151

Chen L Q, Huang SM, Chen Y. 2009. Catalytic debromination of 1, 2, 4, 5-tetrabromobenzene found in the pyrolysis oil of television shells [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(10): 2148–2151

电视机外壳热解油中 1, 2, 4, 5-四溴苯催化脱溴研究

陈烈强*, 黄斯珉, 陈源

华南理工大学化学与化工学院 传热强化与过程节能教育部重点实验室, 广州 510640

收稿日期: 2009-01-10 修回日期: 2009-04-21 录用日期: 2009-07-28

摘要: 电视机外壳热解油中含有的 2, 4, 6-三溴苯酚、1, 2, 4, 5-四溴苯、五溴二苯醚 (P5BDE) 等会严重影响其质量, 为了净化电视机外壳热解油, 试验用纯的 1, 2, 4, 5-四溴苯作原料, 在单金属 Pd/C 作催化剂, 异丙醇作氢源条件下进行催化脱溴研究. 同时, 研究了反应体系 pH 值 (NaOH 加入量) 对 1, 2, 4, 5-四溴苯脱溴效率的影响, 最后探讨了 1, 2, 4, 5-四溴苯催化脱溴的反应机理. 结果表明, 当温度设定为 50℃, 搅拌速度设定为 900 r·min⁻¹, 反应 4h, 脱溴效率可达 100%; pH 值在 0~9 之间时, pH 越大, 1, 2, 4, 5-四溴苯脱溴效率越高; pH 值 ≥9 时, pH 值增大, 脱溴效率保持不变. 实验用 Pd/C 作催化剂, 经处理后可重复使用, 并且产物为苯, 在工业上的应用非常广泛, 该实验具有很高的实用性.

关键词: 电视机外壳; 热解油; 1, 2, 4, 5-四溴苯; 异丙醇

文章编号: 0253-2468(2009)10-2148-04 中图分类号: X705 文献标识码: A

Catalytic debromination of 1, 2, 4, 5-tetrabromobenzene found in the pyrolysis oil of television shells

CHEN Lieqiang*, HUANG Simin, CHEN Yuan

The Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer & Energy Conservation Ministry of Education College of Chemistry and Chemical Engineering South China University of Technology, Guangzhou 510640

Received 10 January 2009; received in revised form 21 April 2009; accepted 28 July 2009

Abstract The pyrolysis oil of TV shells contains 2, 4, 6-tribromophenol, 1, 2, 4, 5-tetrabromobenzene, pentabromodiphenyl ether (P5BDE) and other similar compounds. The bromine in the pyrolysis oil affects its remediation. We tested debromination methods for TV shell pyrolysis oil using pure 1, 2, 4, 5-tetrabromobenzene as raw material. The catalyst was Pd/C and the hydrogen source was isopropyl alcohol. The results show that when the temperature is set to 50 °C, and when stirring speed is set to 900 r·min⁻¹, the debromination efficiency can reach 100%. The pH (the amount of NaOH) in the system affected the 1, 2, 4, 5-tetrabromobenzene debromination efficiency. In the pH range 0~9 the rate of debromination of 1, 2, 4, 5-tetrabromobenzene increases as pH rises. When pH ≥ 9 the rate of debromination of 1, 2, 4, 5-tetrabromobenzene does not change as the pH increases. We also describe the reaction mechanisms of 1, 2, 4, 5-tetrabromobenzene debromination. This experiment used Pd/C as catalyst. After treated, it can be reused. And Product was benzene. Application in industry is very broad. The experiment has a higher degree of practicality.

Keywords TV shells; pyrolysis oil; 1, 2, 4, 5-tetrabromobenzene; isopropyl alcohol

1 引言 (Introduction)

电视机外壳的主要成分为耐冲击性的聚苯乙烯 (HIPS), 同时, 为了增强电视机外壳的耐火性能, 一般会在电视机外壳中添加含卤阻燃剂 (Marques *et al.*, 1993). 研究表明, 电视机外壳塑料中的阻燃剂主要是七溴二苯醚和八溴二苯醚, 其中, 绝大部分是七溴二苯醚. 溴代阻燃剂像六六六、DDT 等多

氯苯及其衍生物多氯联苯一样会对人类健康造成危害. 因此, 塑料脱卤一直是研究的热点之一. 陈烈强等 (2006) 研究发现, 废旧家电塑料在热解过程, 阻燃剂等小分子物质在低温下率先挥发出来. 由于传质阻力等作用, 有一部分裂解小分子未能穿过塑料主体, 因而留在电视机外壳塑料热解油中. 从电视机外壳热解油中溴代物的分布情况可知, 热解油中主要含有 2, 4, 6-三溴苯酚、1, 2, 4, 5-四溴苯、五溴

基金项目: 教育部国家重点学科博士点基金 (No. 20060561008)

Supported by the National Key Disciplines Doctoral Foundation of Ministry (No. 20060561008)

作者简介: 陈烈强 (1945—), 男, 教授 (博士), E-mail: adlkchen@scut.edu.cn * 通讯作者 (责任作者)

Biography: CHEN Lieqiang (1945—), male professor (Ph.D.), E-mail: adlkchen@scut.edu.cn * Corresponding author

二苯醚 (P5BDE)、六溴二苯醚 (H6BDE)、七溴二苯醚 (H7BDE)、八溴二苯醚 (O8BDE)、九溴二苯醚 (N9BDE) 和十溴二苯醚 (D10BDE) 等 (陈源等, 2008)。由于电视机外壳热解油中溴代物较为复杂, 为了方便热解油脱溴的定性与定量研究, 一般会选取 1, 2, 4, 5-四溴苯、2, 4, 6-三溴苯酚和含溴最多的十溴二苯醚作为代表物质进行催化脱溴研究。因此, 本文以纯的 1, 2, 4, 5-四溴苯为原料, 在单金属 Pd/C 作催化剂, 异丙醇作氢源条件下进行催化脱溴, 以期热解油的催化脱溴研究提供参考。

2 试验部分 (Experimental)

2.1 试剂和仪器

试验用试剂有: 12 mol L⁻¹ 浓盐酸 (AR)、1, 2, 4, 5-四溴苯 (AR)、异丙醇 (AR)、甲醇 (AR)、无水乙醇 (AR)、Pd/C (AR)、三水合乙酸钠 (AR)、活性炭、NaOH (AR)。

试验用仪器有: 德国耶拿生产的 HP 6890/5973 气质联用仪 (GC/MS)、5 mL 和 1 mL 移液管各 1 个、25 mL 血清瓶 6 个、电子分析天平、磁力搅拌器 (常州奥华仪器有限公司)、5 mL 注射器 20 只、气相瓶 10 个。

2.2 催化剂的合成

将 10.02 g Pd/C 和 7.0 mL 浓盐酸和 50 mL 水进行混合, 并放在蒸汽浴上加热, 配成溶液。将溶液倒入 1 L 还原瓶中 (瓶中放置 135 g 三水合乙酸钠与 500 mL 水配成的溶液), 再加入 45 g 活性炭, 进行氢化, 直到停止吸氢。将催化剂收集在布氏漏斗上, 用 2 L 水分 5 次进行洗涤, 除去滤饼中的水, 放在空气中晾干, 然后在氯化钙干燥器中干燥, 干燥后的催化剂经粉碎后贮藏在密闭的瓶中, 即为 Pd/C 催化剂 (赵毅, 1990)。

2.3 脱溴反应

在 20 mL 的醇 ($V_{\text{异丙醇}}:V_{\text{甲醇}} = 99:1$) 溶液中加入 0.07403 g NaOH, 溶解后加入 21.2766 mg 1, 2, 4, 5-四溴苯得到 1.0×10^{-3} mol L⁻¹ 的 1, 2, 4, 5-四溴苯醇碱溶液 ($n_{\text{OH}^-}:n_{\text{Br}} = 10$), 取 5 mL 该溶液加入到 25 mL 血清瓶中, 然后加入 0.04 g Pd/C 粉末。将血清瓶放置在磁力搅拌器上, 温度设定为 50°C, 搅拌速度设定为 $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 反应 4 h 反应后取液用 HP 6890/5973 气质联用仪 (GC/MS) 分析, 色谱条件: 进样口温度为 40°C; 柱温 250°C 保留 0.5 min, 10°C min⁻¹ 升至 250°C, 不保温; 进样量 1 μL; 分流比为

50:1; 柱前压 100 kPa 载气为 He 谱库为 Wiley7n.L 和 WHQ.L

2.4 催化剂的回收

用无水乙醇将使用过的催化剂冲洗 2~3 次, 100°C 下烘干, 再用甲酰胺溶液洗 2~3 次, 晾干可重复使用 (赵毅, 1990)。

3 结果 (Results)

3.1 气质联用检测结果

1, 2, 4, 5-四溴苯醇碱母液、脱溴反应后溶液经 HP 6890/5973 气质联用仪 (GC/MS) 分析, 色谱条件: 进样口温度为 40°C; 柱温 250°C 保留 0.5 min, 10°C min⁻¹ 升至 250°C, 不保温; 进样量 1 μL; 分流比为 50:1; 柱前压 100 kPa 载气为 He 谱库为 Wiley7n.L 和 WHQ.L 1, 2, 4, 5-四溴苯醇碱母液 GC/MS 检测只在 16.061 s 处出现一个特征峰, 结合谱库, 确定为 1, 2, 4, 5-四溴苯。1, 2, 4, 5-四溴苯质谱表征结果为 $m/e = 394 (M^+)$ 、315、236、157、78、65、51、45 (100%)、39、27。脱溴反应后溶液 GC/MS 检测只在 1.473 s 处出现 1 个特征峰, 结合谱库, 确定为苯。苯的质谱表征结果为 $m/e = 78 (M^+)$ 、65、51、45 (100%)、39、27。1, 2, 4, 5-四溴苯醇碱母液经异丙醇作氢源脱溴反应后经气质联用检测, 所得组分质谱图经计算机检索并参照 Wiley7n.L 和 WHQ.L 标准谱库和质谱的裂解规律, 均未出现一溴、二溴、三溴或者其他含溴的有机物, 1, 2, 4, 5-四溴苯均被还原为苯, 因此, 脱溴效率达 100%。

3.2 pH 值对 1, 2, 4, 5-四溴苯脱溴效率的影响

本实验在以单金属 Pd/C 作催化剂, 异丙醇作氢源的条件下进行催化脱溴, 温度设定为 50°C, 搅拌速度设定为 $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 反应 4 h 通过改变 NaOH 的量来改变 pH 值, 用 GC/MS (内标法) 测定 1, 2, 4, 5-四溴苯脱溴效率, 所得结果如图 1 所示。从图 1 可以看出, pH 值在 0~9 之间时, pH 越大, 1, 2, 4, 5-四溴苯脱溴效率越高; pH 值大 ≥ 9 时, 此时反应体系中的氢分压已经足以产生足够的氢自由基, 从而使脱溴效率达 100%, 所以, 此时 pH 值再增大, 脱溴效率仍保持不变。此现象可以从反应式 $(C_6H_2)_4 + 4H \cdot \xrightarrow{Pd/C} C_6H_6 + 4HBr$ 中得到合理解释, 1, 2, 4, 5-四溴苯中 C-Br 键被氢自由基还原生成苯和溴化氢, 在酸性条件下, 即 pH 小于 7 时, H⁺ 会抑制反应方程式正反应的进行, 从而使苯的生成减少, pH 值越小, H⁺ 浓度越大, 正反应抑制越厉害,

则 1, 2, 4, 5-四溴苯脱溴效率越低。当 pH 值大于 7 时, OH⁻ 的存在可以中和生成的 H⁺, 促使反应向正方向进行, 从而使苯的生成增加。随着 pH 的增大, OH⁻ 浓度增大, 中和的 HBr 越多, 产物 H⁺ 减少越多, 正反应进行的越彻底, 则 1, 2, 4, 5-四溴苯脱溴效率越高。当 pH 值大于 9 时, 此时反应体系中的氢分压已经足以使脱溴效率达 100%, 所以, pH 值增大, 脱溴效率保持不变。

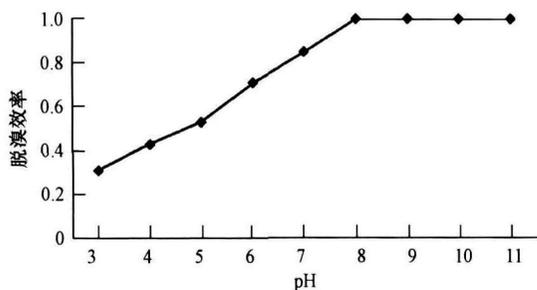
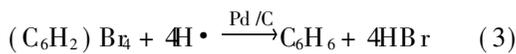
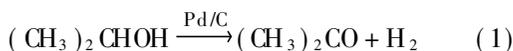


图 1 pH 值对 1, 2, 4, 5-四溴苯脱溴效率的影响

Fig. 1 1, 2, 4, 5-tetrabromobenzene debromination efficiency at different pH

3.3 1, 2, 4, 5-四溴苯脱溴机理

异丙醇能与多种过渡金属催化剂联合使用, 在 Pd/C 催化剂作用下能分解释放氢。本实验研究发现, 在有甲醇的反应体系中加入 Pd/C 催化剂, 有小气泡冒出并逐渐增多, 证实了反应 (1) 的存在。1, 2, 4, 5-四溴苯在醇碱溶液中, 可实现加氢脱溴, 反应路线如式 (1) ~ (4) 所示。



张和平等 (1995) 用低温氮吸附法表征炭载体及 Pd/C 催化剂的结构, 发现炭载体为纯微孔性物质, Pd 在炭载体上分布均匀, 计算所得的活性炭载体吸附值表明 Pd/C 催化剂具有强吸附反应物分子的能力。关于 1, 2, 4, 5-四溴苯与氢之间的反应为气-固-液三相催化体系, Pd²⁺ 被还原为 Pd(0)。Pd 的吸氢能力很大, 在标准状态下, 1 单位体积的海绵状的 Pd 能吸附 680~850 体积的氢 (黄可龙, 2008)。过渡金属 Pd 为 V III 族金属元素, 外层电子排布为 4d¹⁰5s⁰, d 轨道被填满, 但相邻的 s 轨道没有被电子填满, 虽然 s 电子轨道能级略高于 d 轨道能级, 但是 s 轨道与 d 轨道有重叠。因此, d 轨道电子仍可跃迁到 s 轨道上, 这时 d 轨道形成含有未成对电子能级, 产

生 d 带空穴。根据能带理论, Pd 含有 d 带空穴, 因此, Pd 表面易产生化学吸附。Pd 含有 d 带空穴, 而 H 的外层电子排布为 1s¹, Pd 的 d 轨道可以反馈电子给 H 原子的 s 轨道, 导致 Pd 吸附能的降低, 从而形成解离吸附, 此时氢自由基与 Pd 形成带有负电荷的共价键。

1, 2, 4, 5-四溴苯的三相脱溴反应体系的反应机理如图 2 所示。由图 2 可知, PdCl₂ 首先被 H₂ 还原为 Pd(0), RBr 氧化加成到 Pd(0) 上生成中间体 1 (PdRBr), 中间体 1 中的 Br 被 H₂ 中的 H 取代生成中间体 2 (PdRH), 中间体 2 再经过消除反应得到相应的 RH (苯) 和 Pd(0), Pd(0) 再进入新的循环。反应物分子氢和 1, 2, 4, 5-四溴苯均大量被活性炭以及负载在活性炭上的金属 Pd 吸附。根据催化反应“靠近”规则 (李玉敏, 1993), 化学反应速度与反应物浓度成正比。在该三相反应体系中的某一局部区域, 即 Pd/C 催化剂活性中心的有效作用范围内, 1, 2, 4, 5-四溴苯和氢自由基的浓度增高, 则脱溴速度也随之增大。金属 Pd 的 d 带空穴产生的吸附能力以及活性炭的吸附作用使反应物分子进入 Pd/C 催化剂活性中心区域, 大大提高活性中心区域的反应物有效浓度, 从而有效提高了脱溴速率。

根据催化活化过渡理论, 1, 2, 4, 5-四溴苯与 Pd/C 催化剂活性中心作用, Pd/C 催化剂中 Pd 外层电子使 1, 2, 4, 5-四溴苯中的 -Br 基团周边的电子云密度增大, 甚至重叠, 产生“电子张力和排斥力”。由于苯环结构相对 C-Br 稳定, 因此, 这种“电子张力和排斥力”使 C-Br 键发生变形, 从而使 C-Br 键更易于破裂, 甚至使 1, 2, 4, 5-四溴苯的苯环结构发生变形, 易于中间体 1 (PdRBr) 和中间体 2 (PdRh) 的生成。

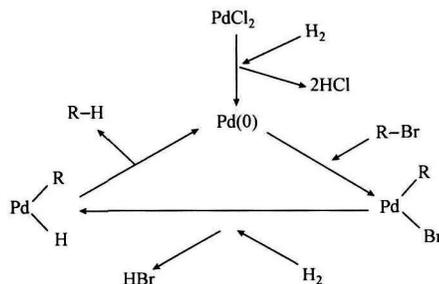


图 2 Pd/C 催化 1, 2, 4, 5-四溴苯脱溴机理

Fig. 2 Debromination mechanism of 1, 2, 4, 5-tetrabromobenzene over Pd/C as catalyst

4 结论 (Conclusions)

1) 用纯的 1, 2, 4, 5-四溴苯为原料, 在单金属

Pd/C 作催化剂, 异丙醇作氢源的条件下进行催化脱溴, 当温度设定为 50°C, 搅拌速度设定为 900 r min⁻¹, 反应 4h, 经气质联用检测, 1, 2, 4, 5-四溴苯脱溴效率可达 100%.

2) 反应体系 pH 值对脱溴效率有影响. pH 值在 0~9 之间时, pH 越大, 1, 2, 4, 5-四溴苯脱溴效率越高; pH 值 ≥9 时, 因为此时反应体系中的氢分压已经足以使脱溴效率达 100%, 所以, pH 值再增大, 脱溴效率保持不变.

责任作者简介: 陈烈强 (1945—), 男, 教授, 博士生导师. 主要从事固体废弃物资源化的研究, E-mail: adljchen@scut.edu.cn

参考文献 (References):

- 陈源, 陈烈强, 黄华杰. 2008. GC/MS 检测电子电气产品中的溴系阻燃剂仪器分析 [J]. 塑料助剂, 6(3): 44—49
- Chen Y, Chen L Q, Huang H J. 2008. Determination of various brominated flame retardants (BFRs) in waste electrical and electronic equipment with GC/MS [J]. Plastic Additives 6(3): 44—49 (in Chinese)
- 陈烈强, 彭绍洪, 蔡明招. 2006. 含卤废旧电子塑料两级真空热化学处理回收方法及其装置 [P]. 中国. 发明专利 200610032661.8
- 2006-01-12
- Chen L Q, Peng S H, Cai M Z. 2006. Electronic plastic waste containing halogen levels of vacuum thermo-chemical treatment method and device recovery [P]. China Invention patents 200610032661.8 2006-01-12 (in Chinese)
- 黄可龙. 2008. 无机化学 [M]. 北京: 科学出版社, 530—531
- Huang K L. 2008. Inorganic Chemistry [M]. Beijing Science Press 530—531 (in Chinese)
- 李玉敏. 1993. 工业催化原理 [M]. 天津: 天津大学出版社, 33—35
- LI Y M. 1993. Principles of Industrial Catalysis [M]. Tianjin: Tianjin University Press 33—35 (in Chinese)
- Marques C A, Selva M, Tundo P. 1993. Facile hydrodehalogenation with hydrogen and Pd/C catalyst under multiphase conditions [J]. J Org Chem, 58(19): 5256—5260
- 赵毅. 1994. 多氯联苯催化转移氢化脱氯的研究 [J]. 环境化学, 13(4): 20—21
- Zhao Y. 1994. Catalytic transfer hydrogenation of PCB dechlorination research [J]. Environmental Chemistry, 13(4): 20—21 (in Chinese)
- 张和平, 李国英. 1995. 用低温氮吸附法表征炭载体及 Pd/C 催化剂的织构 [J]. 石油学报, 11(2): 12—13
- Zhang H P, Li G Y. 1995. Using low temperature nitrogen adsorption characterization of carbon carriers and Pd/C catalyst texture [J]. Acta Petroli Sinica, 11(2): 12—13 (in Chinese)