

ふたむら しげる

(資環研) 二村 森*

1. 緒言

近年、廃プラスチックの有機化学資源としての有効利用に関する研究が盛んに行われているが、対象はPE、PP、PS、PVCといった汎用性プラスチックが中心となっている。しかしながら、廃プラスチックの40%近くが熱分解油化の困難な難燃性プラスチックとなっているのが現状である。既に演者は炭素材触媒と水素供与性溶媒を用いた水素化分解系により上記プラスチックが油化できることを明らかにしてきた¹⁾⁻³⁾。本発表では、従来の研究結果を総括的に議論する予定である。

2. 実験方法

反応基質としては、市販品の熱硬化性フェノール樹脂 (TSP)、熱可塑性フェノール樹脂 (TPP)、エポキシ樹脂 (EPX)、ABS 樹脂 (ABS) の他に、デスクトップ型ならびにラップトップ型パーソナルコンピュータから採取したWP(W)、WP(B) を用いた。炭素材としては、活性炭 (AC)、カーボンブラック (CB)、メソカーボンマイクロビーズ (MC)、グラファイト (GRP)、フラーレン含有スス (FS) 等を用いた。溶媒としてはテトラリンを主に用いた。反応では、200 ml のハステロイ C 製電磁攪拌式オートクレーブに所定量のプラスチック、炭素材触媒、溶媒を入れ、2.0 MPa の窒素で加圧してから昇温し、所定温度で所定時間反応させた。反応終了後、オートクレーブは氷水中で室温まで急冷した。ガス状生成物は水の入った洗浄瓶を通過させた後、テドラーバッグに採取したものを分析試料とした。液状生成物は一定量のDMFやTHFで回収し、溶媒不溶残渣と触媒をろ別した後、GPCにより分析した。ガス状成分ならびに低沸点液状成分についてはGC-MSで同定し、GCにより定量した。

3. 結果と考察

TPP や EPX はテトラリン中、炭素材触媒非

存在下、400°C、30 分間の反応で容易に油化することが明らかとなった。これに対して、TSPの分解反応はテトラリンのような水素供与性溶媒中においても容易には進行しなかった。以下に詳しく述べる。

3-1. TSP の水素化分解

TSP 5 g、テトラリン 80 ml、炭素材 300 mg を 400°C で 30 分間反応させて得られた液状成分の分子量分布に及ぼす炭素材触媒の添加効果を図1に示す。

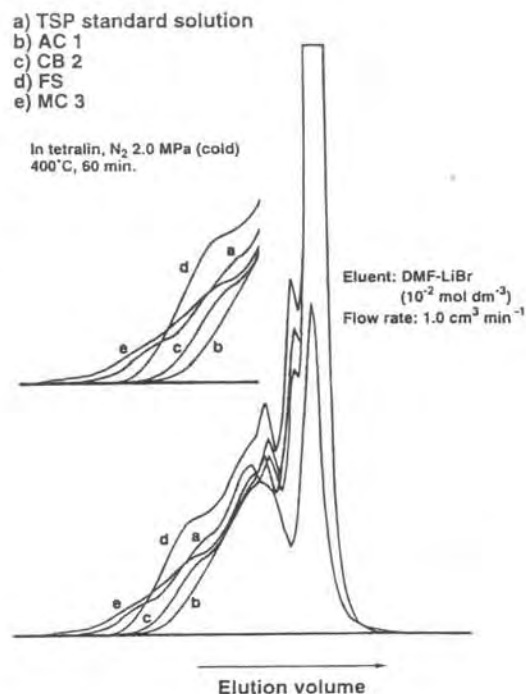


Fig. 1 Additive Effect of Carbon Materials on the GPC Profiles of the Liquid Products Derived from TSP

無触媒とMC 3添加の場合にはTSPよりも重質な成分が生成した。FSを添加した場合にはTSP自身より重質な成分の生成が認められ

* 〒305-8569 つくば市小野川 16-3

Tel: 0298-58-8266 Fax: 0298-58-8409

E-mail: futamura@nire.go.jp

なかったものの、比較的分子量の大きい中間体が生成していることが示唆された。これに対して、活性炭 AC 1 やカーボンブラック CB 2 を添加した場合には低分子化の度合いが増大した。

XPS による炭素材の表面分析によれば、良好な添加効果を示した炭素材には表面酸素量が多く、特にキノイド酸素の割合が高いことが明らかになった。炭素材のキノイド構造を介したテトラリンから TSP への水素移動が促進されたものと考えられる。

3-2. WP(W) の水素化分解

WP(W) の無触媒分解を 400°C で 30 分間行ったところ、THF に不溶なワックス状成分が生成していた。そこで、TSP の水素化分解で高活性を示した活性炭系炭素材の添加効果について主に検討した。

WP(W) 5 g、テトラリン 80 ml に AC 1 300 mg を添加して反応条件を変えて行った際に得られた液状生成物の GPC プロフィールを図 2 に示す。

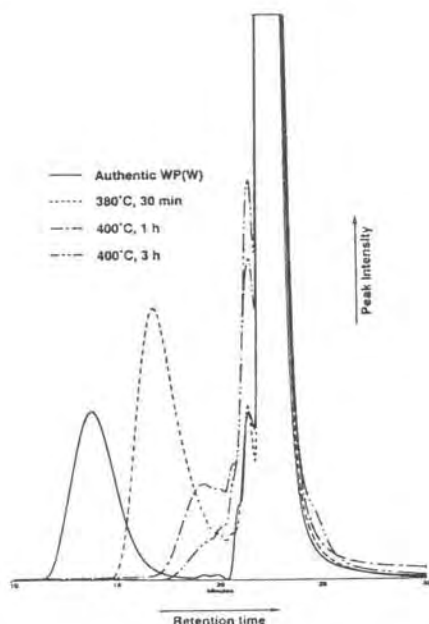


Fig. 2 GPC Profiles of the Liquid Products Derived from WP(W)

反応の過酷度が上がるにつれて WP(W) の軽質化の度合いも増加した。400°C、3 時間の反応ではテトラリンより分子量の小さい成分の生成が示唆される。

GC-MS よれば、芳香族炭化水素としてベン

ゼン、トルエン、エチルベンゼン、1,3-ジフェニルプロパンが確認された。この 4 種の化合物の生成量の経時変化を図 3 に示す。

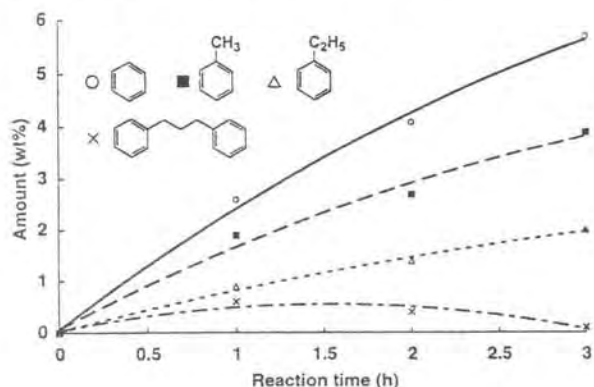


Fig. 3 Time Profiles of the Amounts of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and 1,3-Diphenylpropane

ゼン、トルエン、エチルベンゼン、1,3-ジフェニルプロパンの合計収率最大 12 wt% という値が得られた。

本反応では生成ガス、液状生成物のいずれにもダイオキシン類が含まれていなかった。また、WP(W) 中には 5.94 % の無機塩類が含有されていたが、反応後、ほぼ全量が回収された。WP(W) 中には 3.30 % の臭素が含有されていたが、その殆どは有機臭素系難燃材であり、臭化水素として除去されたものと推察される。

3-3. WP(B) の水素化分解

WP(B) の分解は遅い反応であったが、生成油の色安定性は高いことがわかった。

4. 結論

水素供与性溶媒と炭素材触媒を用いることにより、380 ~ 400°C で難燃性プラスチックが水素化分解油化されること、有機臭素系難燃材が臭化水素として除去できることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 二村、第 6 回日本エネルギー学会大会講演要旨集、札幌、187 (1997)
- 2) S. Futamura, Proc., 9th Int. Conf. Coal Sci., 1481 (1997)
- 3) 二村、第 7 回日本エネルギー学会大会講演要旨集、東京、151 (1998)