

廃プラスチックの熱分解におけるハロゲン化合物の反応に対する共存物質の影響

○加茂 徹* (産業技術総合研究所)

【要旨】ポリ塩化ビニル(PVC)を含む廃プラスチックの熱分解では、脱塩化水素によって生成するポリエーレン鎖と共存プラスチックとの反応が生成物の収率や性状に大きく影響する。本研究では、ポリエーレン鎖と共存物質との反応を検討するため、PVC を無溶媒、デカリン、およびテトラリン中 300~440°Cで熱分解した。各反応条件での生成物分布から、共存物質にはポリエーレン鎖間に侵入して重縮合を抑制する物理的効果と、共存物質から供与される水素がポリエーレン鎖の水素化分解を促進する化学的効果があり、液体生成物の収率や脱塩素率が共存物質からの水素移動量に比例して増加することが明らかにされた。

1. はじめに

日本で年間約 1000 万トン排出される廃プラスチックは貴重な国産資源であり、しかも石炭等に比べて H/C が高く硫黄や窒素が少ないために有用な有機資源として利用できる可能性を秘めている。しかし実際の廃プラスチックにはポリ塩化ビニル(PVC)や重金属等が含まれているため、リサイクルして再利用するには分離や精製に多大のエネルギーを要する場合が多い。廃プラスチックに PVC が混入すると再製品の品質が低下するため、PVC は廃プラスチックのリサイクルを進める上で障壁となっている。PVC の効率的な処理方法を開発することは、廃プラスチックのリサイクルを実用化する上で最も重要な課題の一つである。

2. 1 ポリ塩化ビニルの分解

PVC を加熱すると 200~320°Cでは塩化水素、250~375°Cでは塩化水素とベンゼン、375~520°Cでは多環芳香族化合物が生成する[1]。PVCの脱塩化水素反応は不安定な塩素の脱離によって開始され、ジッパー反応によってポリエーレン鎖が成長する[2]。ポリエーレン鎖は化学的に不安定なため、250°C以上の温度では分解・環化し、

ベンゼンや各種の芳香族化合物に転換され[3]、一方、一部は重縮合して固体炭素となる。

実際の廃プラスチックのリサイクルでは PVC を単体で扱う場合は少なく、他のプラスチックとの混合物であり、PVC から生成するポリエーレン鎖と共存プラスチックとの相互作用が生成物の収率や性状に大きな影響を与えている。著者らは反応系を単純化してポリエーレン鎖に対する共存物質の影響を検討するため、PVC を2種の溶媒中で熱分解した[4]。

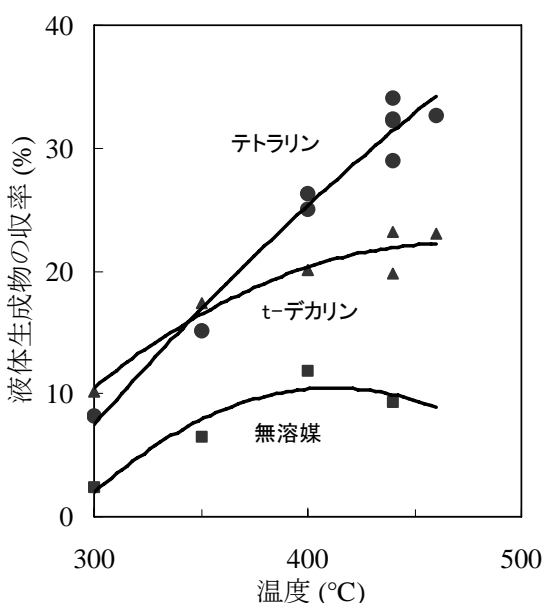


図 1 PVC の熱分解における溶媒の影響

2. 2 ポリエーレン鎖の分解に対する溶媒の影響

無溶媒で PVC を熱分解した場合、液体生成物の収率は反応温度が高くなるに従って増加したが、400°Cで10%程度に過ぎなかった(図1)。すなわち、PVC 単体を熱分解した場合、脱塩化水素によって生成したポリエーレン鎖の大部分は、重縮合反応によって固体残渣となった。PVC を t-デカリン中で

熱分解した場合、300～440℃の範囲で液体生成物の収率は無溶媒の場合に比べて 10%ほど高く、液体生成物の収率は 440℃で 20%以上に達した。本実験条件下では t-デカリンをほぼ安定な溶媒とみなすことができるので、t-デカリン中の熱分解で PVC から液体生成物の収率が向上したことは、溶媒分子がポリエーレン鎖間に浸入して重縮合反応を抑制させたためと考えられる。

テトラリン中でPVCを熱分解した場合、液体生成物の収率は反応温度 400℃まではt-デカリンを用いた場合とほぼ同程度であった。芳香環を有するテトラリンはポリエーレンと親和性が大きく相溶性が高いため、ポリエーレン鎖の大部分は溶媒に可溶性な重質液体生成物として回収され、固体残渣はほとんど生成しなかった。テトラリンは 400℃以上では化学的に不安定になり、4つの水素を放出してナフタレンとなるので、反応後の溶媒中のナフタレン量を測定すると溶媒からの水素供給量を容易に見積もることができる。反応温度 400℃以上では、PVC から生成した液体生成物の収率や生成物の脱塩素率が溶媒からの水素移動量にほぼ比例して増加したことから、ポリエーレン鎖の分解や脱塩素が共存物質から供与される水素によって促進されることが明らかにされた。

2. 3 圧力の影響

圧力が高い場合、揮発成分がポリエーレン鎖内に留まるために液体生成物の収率は減少し、固体残渣の収率は増加した[5]。反応圧力がさらに高い場合、ポリエーレン鎖内に残留する揮発分が増加してポリエーレン鎖の縮重合を抑制するため、固体炭素の収率は若干減少した。反応圧力が増加するに従ってPVCから生成するベンゼンの収率は急激に減少し、一方、特徴的な一連の直鎖のパラフィンC₆～C₂₅が生成した。これらの直鎖パラフィン、重縮合反応で発生した水素がポリエーレン鎖の一部を水素化して生成したと考えられる。固体残渣は固体であるため、その構造を直接観測することは困難であるが、炭素と水素のモル比(H/C)を利用しては固体残渣の重縮度を見積り、共存物質や反応条件によって固体残渣の重縮度が異なることを明らかにした。

3. まとめ

廃プラスチック中の塩素等のハロゲン化合物を除去する場合、単に加熱するだけでは脱ハロゲン化と共に重質化が進行する。本研究は、廃プラスチックを水素化脱ハロゲン化させるための水素源として共存する他のプラスチックを利用することを検討したものである。PVC の分解は共存するプラスチックの物理的および化学的性質に大きく影響され、特に共存プラスチックから供与される水素が生成物の収率や脱ハロゲン化率の向上に大きく貢献することが実験的に明らかにされた。

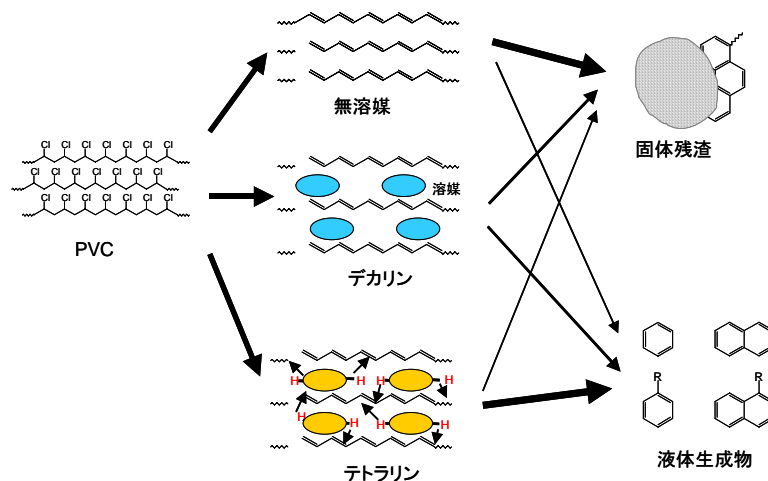


図2 ポリ塩化ビニルの分解機構

4. 参考文献

- 1) R.Miranda, J.Yang, C.Roy, C.Vasile, Polym. Deg. Stab., 64, 127(1999).
- 2) D.E.Winkler, J.Poly.Sci.,3, 35 (1959).
- 3) I.C.McNeill, L.Memetea, Polym. Deg. Stab., 43, 9(1994); I.C.McNeill, L.Memetea, W.Cole, Polym. Deg. Stab., 49, 181(1995); I.C.McNeill, M.H.Mohammed, W.Cole, J. Polym. Deg. Stab., 61, 95(1998); M.Day, J.D.Cooney, C.Touchette-Barrette, S.E.Sheehan, J. Anal. Appl. Pyrol. 52, 199(1999).
- 4) T.Kamo, Y.Kondo, Y.Kodera, Y.Sato, S.Kushiyama, Polym. Deg. Stab., 81, 187(2003).
- 5) T.Kamo, Y.Kodera, Y.Sato, S.Kushiyama, Polym. Deg. Stab., 84, 79(2004).