

PET 含有廃プラスチックの脱塩素処理 における塩素挙動

(日大院・理工) ○(学)小川仁、(日大・理工)(正)角田雄亮*、
(正)菅野元行、(正)平野勝巳、(正)真下清

1. 緒言

プラスチックは加工性、耐久性、耐腐食性などに優れるため大量消費されている。廃棄されるプラスチックは 2006 年には 1005 万トンにのぼり、このうち約 72%は有効利用されているが、残りの 28%は有効利用されておらず有害物質の発生や埋め立て処分場の不足などが問題となっている。石油を原料としていることから資源の有効利用のため廃プラスチックの循環利用が望まれている。

しかし、家庭から排出される一般廃プラスチック中にはポリ塩化ビニル(PVC)が含まれており、熱分解すると塩化水素(HCl)を発生させ、これが装置を腐食させる。そのため、予め塩素を取り除く必要がある。さらに、近年利用用途の拡大が顕著であるポリエチレンテレフタレート(PET)の排出割合が増加しており、廃プラスチック中にPVCとPETが混在する。既往の脱塩素処理温度は約300℃であり、PETの分解温度域と重なるためHClとPETが反応して有機塩素化合物を生成する可能性がある²⁾。そこで、有機塩素化合物の生成を抑制するため、PETの熱分解を抑制した低温における脱塩素処理を試み、PVC、PET共存下における塩素挙動について検討した。

2. 実験操作

試料にはPVCおよびPETを用い、PET添加量を変更した実験(PVC添加量一定)、およびPVC添加量を変更した実験(PET添加量一定)を行った。いずれの場合も溶媒には

不活性であるデカリン(18g)を用いた。これらを内容積300ml電磁誘導攪拌式オートクレーブに封入し、窒素ガスを1.0MPaまで充填した。100rpmの水平攪拌を行いながら内容物を200℃まで加熱し、60分間温度保持して反応させた。反応後は直ちに室温まで空冷した。生成ガスに対してガス検知管によるHCl、クロロエチレン(CH₂CHCl)、の定性分析を行った。生成物に対してイオンクロマトグラフ法による塩素の定量分析を行い、塩素残存率を算出した。また、中和滴定によりカルボキシル基の定量を行い、PET分解率を算出した。

3. 結果および考察

3.1 PET混合による影響

PET添加量を変更した実験における塩素残存率とPET分解率の関係をFig.1に、塩素残存量とカルボキシル基量の関係をFig.2に示す。なお、Fig.2にPVCから発生する理論HCl発生量を併記した。

Fig.1より、PETの添加量を増加させると塩素残存率、PET分解率ともに上昇することがわかる。また、いずれの添加量においてもHClの生成が確認されたが、CH₂CHClは検出されなかった。なお、PET単独処理の場合のPET分解率は6.7mol%であった。これらことから、PVCおよびPETが共存するとPETの分解が促進されること、有機塩素化合物が生成することが判明した。

Fig.2より、PET添加量の増加に伴い塩素残存量およびカルボキシル基量が増加し、塩

素残存量に対してカルボキシル基量の増加が顕著であることがわかる。また、カルボキシル基量が PVC から発生する理論 HCl 発生量より多かった。これらのことから、HCl は触媒的に PET に作用して分解させた可能性がある。また、分解した PET は全てが塩素化されないことから、分解に伴って必ずしも塩素化が生起しないことが判明した。

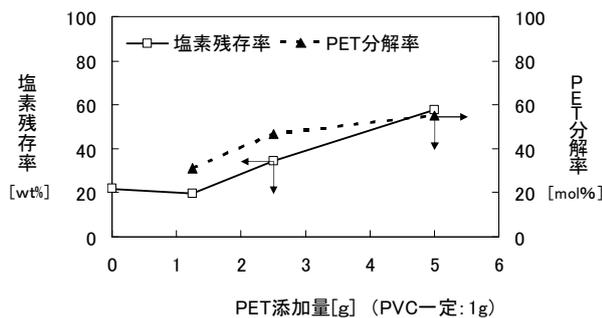


Fig.1 PET添加量変更における塩素残存率とPET分解率

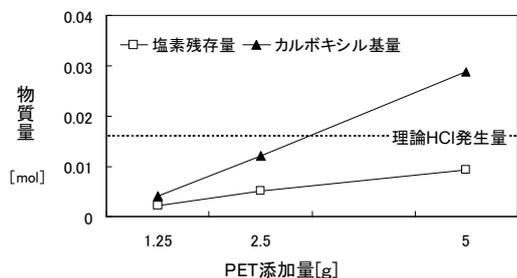


Fig.2 PET添加量変更における塩素量とカルボキシル基量

3.2 HCl が PET へ与える影響

PVC 添加量を変更した実験の塩素残存率と PET 分解率の関係を Fig.3 に示す。

これより、PVC の添加量を増加させると PET 分解率は上昇するが、塩素残存率は低下することがわかる。また、HCl はいずれの添加量においても発生し、PVC 添加量が 2g、4g の場合に CH_2CHCl が検出された。これらのことから、PVC および PET が共存すると、

PVC から脱離した HCl が PET の分解を促進させ、末端にカルボキシル基およびビニル基を有する生成物を多量に生成させると考えられる。この際、一部の HCl は逐次的にビニル基に付加して有機塩素化合物を生成すると推察される。また、HCl 量が増加すると PET 構造中のエステル結合の開裂をさらに促進し、エチル基が塩素化された CH_2CHCl が生成したと考えられる。

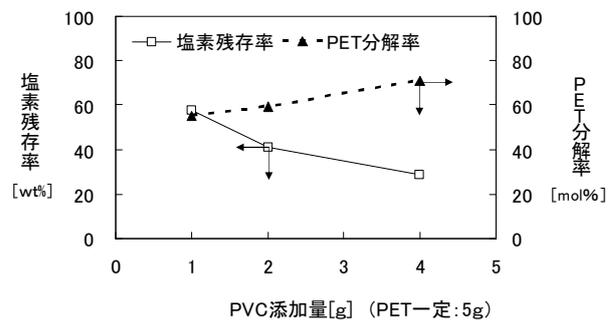


Fig.3 PVC添加量変更における塩素残存率とPET分解率

4. 結言

PET の熱分解を抑制した低温における脱塩素処理を試み、PVC、PET 共存下における塩素挙動について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- ① PVC および PET が共存すると PET の分解が促進され、有機塩素化合物が生成する。
- ② PVC から脱離した HCl は PET のエステル結合の開裂を促進させる。一部は逐次的に分解生成物中のビニル基に付加して有機塩素化合物を生成する。

参考文献

- 1) 社団法人プラスチック処理促進協会, プラスチックの基礎知識, p.6 (2008)
- 2) プラスチック化学リサイクル研究会, プラスチックの化学再資源化技術、シーエムシー出版, p184(2005)