

固体酸触媒を用いた PET 含有廃プラスチックからの塩素除去 Chlorine Removal from Waste Plastics Containing PET Using a Solid Acid Catalyst

○正 角田 雄亮 安西 和樹 正 菅野 元行 正 平野 勝巳 (日本大学)
Yusuke Kakuta, Kazuki Anzai, Motoyuki Sugano and Katsumi Hirano, Nihon University

Liquefaction of waste plastics has attracted attention because it produces light oil which is utilized as fossil alternative materials. However, PVC in waste plastics generated HCl which causes the equipment corrosion so that the dechlorination is necessary. At the dechlorination, PVC coexists with PET so that PET reacts with HCl released from PVC to form organic chloride. Therefore, the removal of chlorine is disturbed. Then, a solid acid catalyst is added to remove chlorine from organic chloride compounds. It turned out that the catalyst can remove chlorine if the pore size of catalyst is about 30 [nm] or more and it has many acidities of the high acid strength.

Key Words: Waste plastics, Dechlorination, Solid acid catalyst

1 緒言

廃プラスチックには主にポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル(PVC)が含まれており、分別して高品質製品に再生することは困難である。また、原料となる石油の枯渇が危惧されていることから、石油代替となる軽質油を製造する油化が注目されている。ただし、PVC から発生する塩化水素(HCl)による装置の腐食や軽質油への塩素の混入が懸念されるため、前処理として脱塩素処理が必要である。一方、近年の廃プラスチックは、ポリエチレンテレフタレート(PET)の混入割合が上昇しており、脱塩素処理において HCl と PET 分解物が反応して有機塩素化合物を生成するため塩素が除去できないことが問題となっている⁽¹⁾。そこで、脱塩素処理において固体酸触媒を添加し、有機塩素化合物から脱塩化水素反応を生起させることを試みた。

本報告では、PVC および PET が廃プラスチック中に含まれていることを想定し、固体酸触媒としてチタニアシリカ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$)を用いた脱塩素処理を行い、固体酸触媒の性状と塩素除去効果の関係について検討した。

2 実験

2.1 触媒調製

チタンテトライソプロポキシド(TIP)とイソプロピルアルコール(IPA)の等モル混合溶液に、担体として細孔径の異なるシリカゲル粉末(SiO_2)を添加し、常温で 18 [h]それぞれ浸漬させた。その後、30 [°C]で 2 [h]湿潤空気を送りながら TIP を加水分解させた。次に、150 [°C]で 4 [h]乾燥空気を送りながら乾燥させ、水分および IPA を除去した。さらに、450 [°C]で 4 [h]焼成し、100 [mesh]~200 [mesh]に整粒して $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (T/S-1~4)を得た。調製した触媒は窒素吸着法により、比表面積、細孔容積、平均細孔径を測定した。また Hammett 指示薬を用いたアミン滴定法⁽²⁾により触媒の各酸強度(H_0 : +3.3~+6.8, +1.5~+3.3, <+1.5)における酸量を測定した。調製した各触媒(T/S-1~4)の物性を Table 1 に、各酸強度における酸量を Fig. 1 に示す。

Table 1 Physical characteristics of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

	Pore size	Pore volume	Surface area
	[nm]	[ml/g]	[m ² /g]
T/S-1	67.3	0.5	54
T/S-2	33.9	1.1	91
T/S-3	20.7	0.9	113
T/S-4	6.1	1.1	277

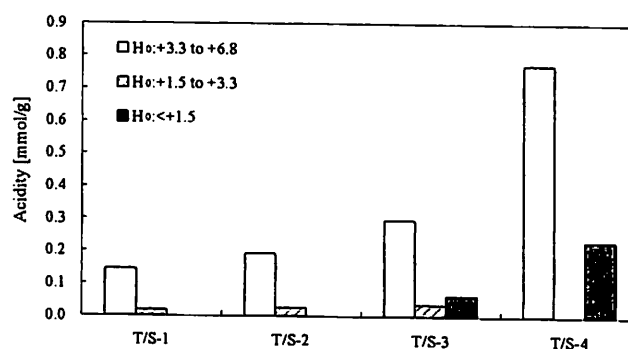


Fig. 1 Acidity of each acid strength on $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

2.2 反応

PET 混合時の塩素挙動を明確にするため、試料には市販の PVC および PET を用いた。添加量は一般廃プラスチックの排出割合に準拠し、PVC および PET をそれぞれ 2 [g]、10 [g]、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (T/S-1~4)は試料に対して 30 [wt%] (3.6 [g])または 60 [wt%] (7.2 [g])とした。これらを内容積 300 [ml]電磁誘導攪拌式オートクレーブに装入し、200 [rpm]の水平攪拌を行いながら、外部電気炉で内容物を 300 [°C]に加熱し、60 [min]反応させた。なお、反応中は窒素を流通させ(30 [ml/min])、生成するガスは即時吸収液(水酸化ナトリウム水溶液)に通じて HCl を吸収させた。反応終了後、直ちに室温まで空冷し、吸収液は硝酸銀滴定法により含有塩素(HCl 分)を定量した。スラリーに対して高温燃焼-イオンクロマトグラフ法により含有塩素(残存塩素分)の定量を行った。また、滴定によりカルボキシル基を定量し、末端定量法により生成物の数平均分子量を算出した。

3 結果および考察

3.1 有機塩素化合物の生成挙動

PVC 単独反応および PET との混合反応における塩素の分配を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 より、PVC を単独で反応させると、残存塩素はほとんど生成せず、HCl として脱離することがわかる。PVC に PET を添加すると、HCl 割合が低下し、残存塩素割合が上昇した。このとき、カルボキシル基量は PET 単独反応とほとんど変化はなく、数平均分子量は 3000 程度であった。PET は熱分解するとエステル分解によりカルボキシル基とエチレン基を有する分解物が生成することが知られている⁽⁹⁾。これらのことから、PVC と PET が共存すると PVC から脱離した HCl は PET 分解物と反応して有機塩素化合物を生成するが、PET 分解物が有するカルボキシル基には影響が及ぼさず、エチレン基を塩素化して生成すると推察される。

以上のことから、数平均分子量が 3000 程度のエチレン基が塩素化された有機塩素化合物から固体酸触媒により脱塩化水素反応を生起させる必要があることが判明した。

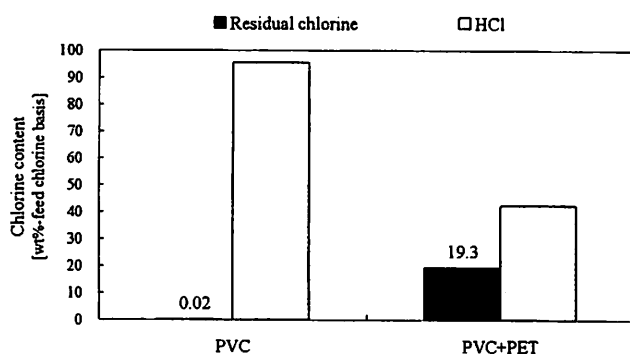


Fig. 2 Chlorine distribution on dechlorination

3.2 触媒性状と塩素除去効果の関係

PVC および PET に各触媒を添加した反応における塩素の分配と触媒の平均細孔径の関係を Fig. 3 に示す。なお、無触媒の結果を併記した。

Fig. 3 より、平均細孔径の小さい T/S-3、4 における塩素の分配は無触媒の場合と比べてほとんど変化せず、平均細孔径の大きい T/S-1、2 において残存塩素割合の低下および HCl 割合の上昇が確認された。Table 1 および Fig. 1 より、T/S-1、2 は TS-3、4 に比べて比表面積が小さく、高強度の酸量も少ないことがわかる。これらのことから、高強度の酸量を増加させても、細孔径が小さいと有機塩

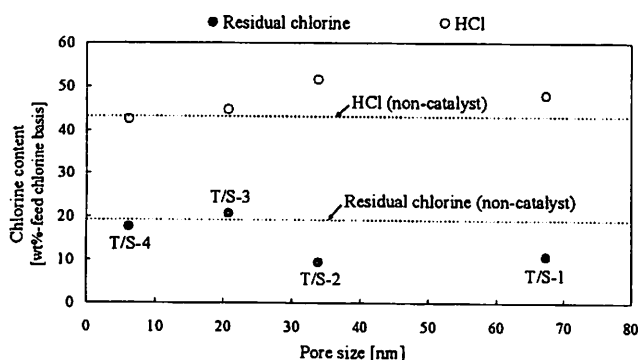


Fig. 3 Effect of pore size of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ on dechlorination

素化合物は細孔内に拡散することができず、脱塩化水素反応は生じにくいと考えられる。一方、平均細孔径が約 30 [nm] 以上であれば細孔内に存在する酸点と反応し、有機塩素化合物からの脱塩化水素反応が生起すると考えられる。さらに細孔径を拡大することで分子量の大きい有機塩素化合物も細孔内に進入できると考えられるが、本触媒調製条件においては高強度の酸点および酸量が低下するため、十分な塩素除去効果は期待できない可能性がある。

以上のことから、一定量の細孔径幅を有し、且つ高強度の酸点および酸量を多く有する触媒を用いることが有効であることが判明した。

次に、残存塩素割合をさらに低減させるため触媒(T/S-2)の添加割合を変更した実験を行った。その際の塩素の分配を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 より、触媒の添加割合を上昇させると PVC 単独反応の場合とほぼ同等まで残存塩素割合が低下し、その分 HCl 割合が上昇することがわかる。このことから、本実験条件下においてはこれ以上細孔径を大きくする必要はなく、添加割合を変更することで十分な触媒効果が得られることが確認された。さらに効率良く触媒効果を得るためには触媒調製条件を変更する等により高強度の酸量を多く有する触媒を調整する必要があると考えられる。

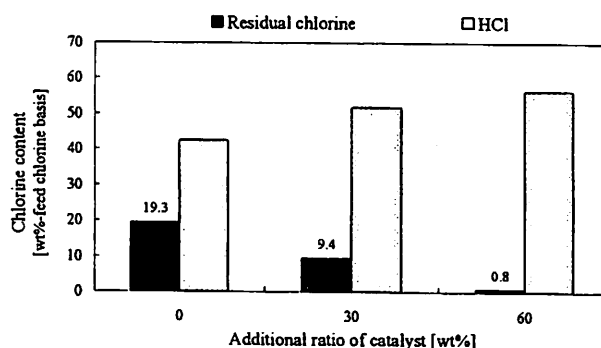


Fig. 4 Effect of additive $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ on dechlorination

4 結言

PVC および PET 混合廃プラスチックの脱塩素処理において固体酸触媒の性状と塩素除去効果の関係について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- ①PVC と PET が共存すると PVC から脱離した HCl が PET 分解物と反応することで有機塩素化合物が生成する。
- ②この有機塩素化合物から脱塩化水素反応を生起させるためには、一定量の細孔径幅を有し、且つ高強度の酸点および酸量を多く有する固体酸触媒を添加する必要がある。

参考文献

- (1)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，p.184 (2005)
- (2)H. A. Benesi, J. Phys. Chem., 61, p.970 (1957)
- (3)I. Iuderwald, H. Umutia, Makromol., 177, p.2079 (1976)