

## ポリ塩化ビニルの熱分解における圧力の影響

資源環境技術総合研究所、エネルギー資源部

加茂徹、小寺洋一、佐藤芳樹

【概要】 窒素雰囲気下、反応温度 300~460°C、反応圧力 0.1~22 MPa の条件下でポリ塩化ビニルの熱分解を行った。大気圧下でポリ塩化ビニルを熱分解した場合、主な液体生成物はベンゼンで、この他に 2~3 環の多環芳香族およびこれらのアルキル誘導体が生成した。これに対して 440°C、22 MPa では液体生成物の約 30%に相当する n-パラフィンが生成した。大気圧下におけるポリ塩化ビニルの熱分解では、脱塩化水素反応によってポリエチンが生成し、その一部が環化することによってベンゼンが生成し、他は重縮合反応によって残渣になったと考えられる。一方、反応圧力が高い場合、比較的分子量の低いポリエチン誘導体が水素源となり、ポリエチンから n-パラフィンが生成したと考えられる。

【緒言】 廃プラスチックを資源として再利用することは、環境負荷の低減だけでなく、有限な資源の有効利用の上からも重要である。ポリ塩化ビニルは安価で優れた性質を有しているため、年間 260 万トンが生産されているが、加熱すると容易に腐食性の高い塩化水素が発生し、また燃焼の際に生成するダイオキシンへの塩素源となるため、廃プラスチックの利用において大きな障害の一つとなっている。

ポリ塩化ビニルの熱分解では、塩化水素の他に 20%程度の液体生成物と固体の残渣が生成することが知られている(1)。液体生成物は主にベンゼンで、他に 2~3 環の芳香族化合物およびそれらのアルキル誘導体と塩素化されたアルカンや芳香族化合物が生成することが報告されている(2)。著者らはこれまでデカリンやテトラリン等の有機溶媒中でポリ塩化ビニルを熱分解すると液体生成物の収率が増加し、特に溶剤の水素供与性が液収率の向上や残留塩素濃度の低減に有効であることを報告している(3)。本研究では、ポリ塩化ビニルの分解における溶剤の役割を明らかにし、さらに脱塩素化されたポリ塩化ビニル自身の反応性を検討するため、溶媒を用いない高圧窒素雰囲気下でのポリ塩化ビニルの熱分解を行った。

【実験】 200cm<sup>3</sup> の Hastelloy C 製のオートクレーブを用い、初期窒素圧力(Pi) 0.1~4.0 MPa、反応温度 300°C~440°C、反応時間 60 分で PVC レジン(アルドリッチ) 32g の熱分解を行った。初期窒素圧力が 0.1, 4.0 MPa における反応圧力はそれぞれ約 11MPa, 22MPa であった。なお一部の試験では、バルブを開放して大気圧の窒素雰囲気下で反応を行った。ガス生成物は、蒸留水で洗浄した後にガスクロマトグラフで分析した。蒸留水に吸収させた塩化水素は、イオンクロマトグラフを用いて定量した。オートクレーブから取り出した生成物を 330°C で 60 分間減圧蒸留し、留出したものをオイルとし、残りを残渣とした。各生成物について秤量し、元素分析および塩素分析を行った。またオイルについては、GC, GC-MS, GC-AED で分析した。

【結果と考察】 窒素初期圧力 4.0MPa および反応温度 440°Cにおけるポリ塩化ビニルの熱分解の生成物分布を Fig.1 に示す。300°C程度の反応温度が低い場合、液体生成物はほとんど生成せず、塩化水素と残渣が主に生成した。反応温度が高くなるに従って残渣収率は減少し、一方、オイル収率は増加して反応温

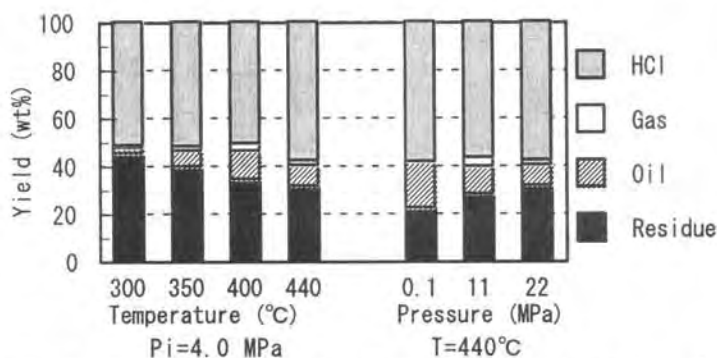


Fig. 1 ポリ塩化ビニルの熱分解における生成物分布

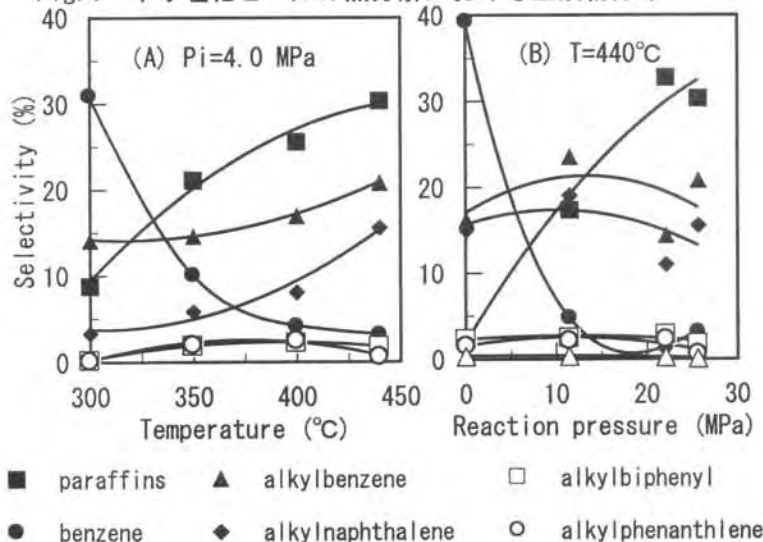


Fig. 2 液体生成物の選択率の温度および圧力依存性

(B)に示すように反応圧力の増加に伴っても大きくなり、一方、ベンゼンの選択率は低下した。ベンゼンは、脱塩化水素したポリエンの環化によって生成することが報告されている(2)。すなわち、高圧下でのポリ塩化ビニルの熱分解では、比較的分子量が小さく水素供与性を有するポリエ恩誘導体が凝縮相に留まり、これが水素源となってポリエ恩の一部が水素化されるためにベンゼンの選択率は低下し、*n*-パラフィンの選択率が増加したと考えられる。溶剤中のポリ塩化ビニルの熱分解では液収率の収率が高く、*n*-パラフィンが殆ど生成しないのは、各ポリエ恩分子の間に溶剤が進入してポリエ恩同士の重縮合反応や水素移動が抑制され、残渣や*n*-パラフィンの生成が低下するためと考えられる。

*n*-パラフィンの炭素鎖長と反応温度との関係を Fig. 3 に示す。*n*-パラフィンはC7~C25 までの広い範囲で生成した。反応温度が高くなると炭素数の小さい*n*-パラフィン(C7~C12)の収率が低下するのは、分子量が小さいために凝縮相で水素化される前に気相へ移動し易いためと考えられる。

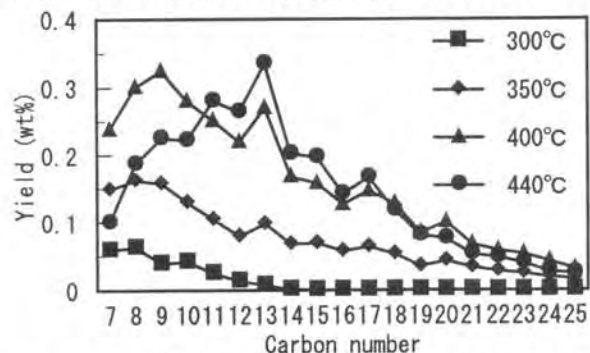


Fig. 3 各反応温度における*n*-パラフィンの分布

度 400°C で最大 12% となった。残渣の H/C は、0.99(300°C), 0.85 (350°C), 0.56 (400°C), 0.49 (440°C) と反応温度が高くなるに従って低下し、ポリ塩化ビニルの脱塩化水素によって生じたポリエ恩の重縮合および脱水素が進んでいることが示唆された。反応温度が 440°C の場合、オイル収率は反応圧力が高くなるに従って低下し、残渣の収率が増加した。

各反応圧力および反応温度において生成した液体生成物の選択収率を Fig. 2 (A),(B) に示す。反応温度が低い場合、(A) に示すようにベンゼンが主に生成し、この他に 2~3 環からなる芳香族およびそのアルキル誘導体が生成した。反応温度が高くなるに従って *n*-パラフィンの選択率が増加し、反応温度 440°C の場合には *n*-パラフィンの選択率は約 30% に達した。*n*-パラフィンの選択率は

【参考文献】

- 1) J. E. Winkler, J. Poly. Sci., 35, 3(1959).
- 2) I. C. McNeill, L. Memetea, and W. J. Cole, Poly. Deg. Stab., 49, 181(1995).
- 3) T.Kamo, and Y. Sato, Preprint of ACS meeting, 42(4), 1014(1997).