

# P-1 高温アルカリ水溶液を用いた混合廃プラスチックの 脱塩素処理とフタル酸ジオクチル(DOP)の加水分解同時酸素酸化

(東北大院工) ○<sup>もりやままさひろ</sup>森山正浩\*・<sup>そとましようご</sup>外間省吾・<sup>よしおかとしあき</sup>吉岡敏明・<sup>うちだみほ</sup>内田美穂・<sup>おくわきあきつぐ</sup>奥脇昭嗣

混合廃プラスチックを高温アルカリ水溶液で処理すると、試料中に含まれる塩素や可塑剤は反応温度を制御することで効率的に溶液中に浸出した。またフタル酸ジオクチル(DOP)は150°Cでほぼ定量的にフタル酸とオクチルアルコールに加水分解し、150~200°Cでは主にオクチルアルコールがシュウ酸に酸化され、200°C以上では主にフタル酸が塩基触媒酸素酸化によりシュウ酸に酸化された。

## 【緒言】

一般廃棄物中の廃プラスチック(MWP)は分別回収が困難なために、難処理材料の一つであるPVC複合材料の混入は避けられない。しかし高温アルカリ水溶液による混合廃プラスチックの処理は、塩素分及び可塑剤を選択的に浸出することが可能である。さらに浸出された可塑剤は、塩基触媒酸素酸化により付加価値の高いシュウ酸や炭酸ナトリウム等に転換できるが、その反応挙動は明らかでない。本研究では、一般廃棄物中の混合廃プラスチックを高温アルカリ水溶液中で処理することにより、塩素分及び可塑剤の浸出挙動を検討し、さらに代表的な可塑剤の一つであるフタル酸ジオクチル(DOP)を高温アルカリ水溶液を用いて加水分解同時酸素酸化を行ったので、これらの結果を報告する。

## 【実験】

### 1)混合廃プラスチックの脱塩素処理

反応装置は、内容積1LのHastelloy-C内張りステンレス製オートクレーブを用いた。試料は、新潟市で回収された混合廃プラスチックを細かく粉砕して約15gを用いた。これを0~25mol/kg-H<sub>2</sub>OのNaOH水溶液中で、150~250°C、0~5h反応させた。攪拌は全て約750rpmとした。反応終了後、イオン交換樹脂を用いて溶液からNa<sup>+</sup>を除去した後、浸出した塩素をイオンクロマトグラフィー(IC)により定量し脱塩素率を決定した。また混合廃プラスチック中に含まれる可塑剤は、アルカリ加水分解してフタル酸類とアルコール類に分解するため、イオン交換後の溶液中に含まれるフタル酸を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により定量して可塑剤の浸出率を決定した。

### 2)フタル酸ジオクチル(DOP)の湿式酸素酸化

内容積300mlのオートクレーブにDOP500 $\mu$ lと0~25mol/kg-H<sub>2</sub>OのNaOHを仕込み窒素置換後、酸素圧5MPa、150~250°C、0~3h反応させた。反応終了後、溶液を500mlに希釈し反応生成液とした。反応生成液10mlを陽イオン交換樹脂によりNa<sup>+</sup>を取り除き100mlに希釈しICによりシュウ酸(OxA)を、HPLCによりフタル酸(PhAc)を定量した。

## 【結果と考察】

### 1)混合廃プラスチックの脱塩素処理

Fig.1 に NaOH 水溶液濃度 25mol/kg-H<sub>2</sub>O における各反応温度に対する試料からの脱塩素率を示す。縦軸は仕込み試料に対する重量パーセントである。また、図中の灰色の部分、試料中に含まれる塩素分が全て浸出した場合の理論範囲であり、破線は試料中に含まれる無機塩素分(対仕込み試料量約 0.34%)である。250℃では反応初期から脱塩素が進行し、200℃では反応時間 1 時間で定量的に塩素が浸出した。

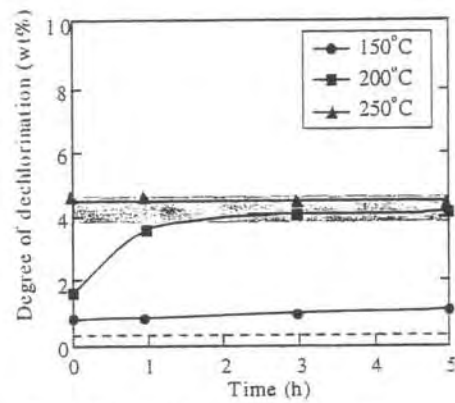


Fig.1 Effect of temperature on the dechlorination from MWP

Fig.2 に NaOH 水溶液濃度 25mol/kg-H<sub>2</sub>O における各反応温度に対する試料からの可塑剤の浸出率を示す。縦軸は仕込み試料に対する重量パーセントである。また、図中の灰色の部分、試料中の可塑剤が全て浸出した場合の理論値を示している。反応温度、時間によらず可塑剤は全ての実験において定量的に浸出することが分かる。これらのことから反応温度を制御することによって、塩素と可塑剤を選択的に除去できることが分かった。

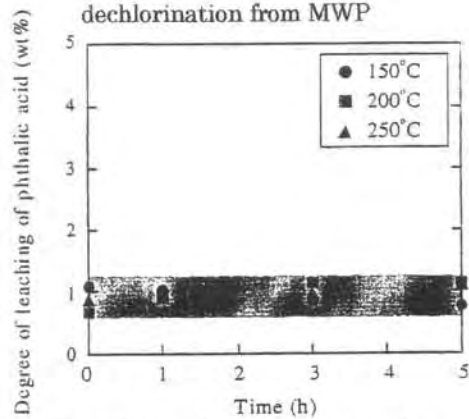
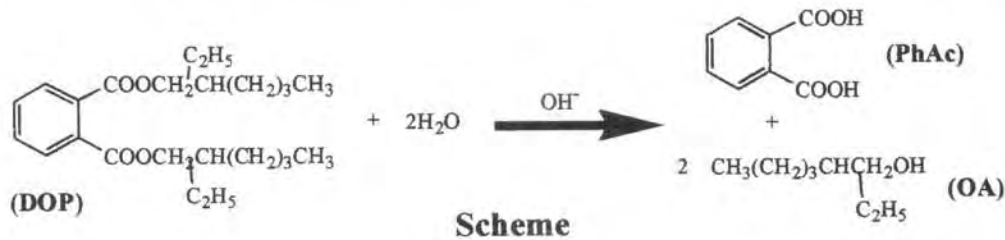


Fig.2 Effect of temperature on the Leaching of phthalic acid

## 2)フタル酸ジオクチル(DOP)の湿式酸素酸化

DOPはSchemeのようにアルカリ触媒により加水分解し、その生成物であるPhAcとオクチルアルコール(OA)は酸素酸化によりOxAに酸化される。Fig.3に反応温度に対するPhAc及びOxAの収率を示す。150℃においてPhAcが約30%生成したことから、DOPは150℃以下で定量的に加水



分解したことが分かる。また PhAc の収率は約 200℃付近から低下し、逆に OxA 収率は約 200℃までは僅かに増加し、200℃付近からはほぼ PhAc の減少分増加した。このことから、200℃までは OA が、それ以上では主に PhAc が OxA に酸化されたと考えられる。

### 【結論】

MWP を高温アルカリ水溶液で処理すると、試料中に含まれる塩素や可塑剤は効率的に溶液中に浸出した。また DOP は 150℃でほぼ定量的に PhAc と OA に加水分解し、200℃以上では主に PhAc が塩基触媒酸素酸化により OxA に酸化された。

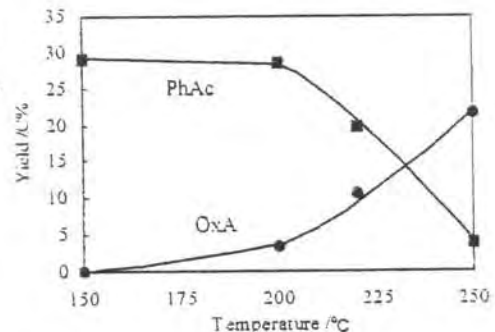


Fig.3 Oxidation curve of PhAc and the yield of OxA for 3h  
NaOH:25m, P<sub>o2</sub>:5MPa