

P-1

ポリウレタンの新規リサイクルプロセスの開発

(早大理工) ○関根 泰・(東洋ゴム工業) 滝野 寛志

緒言

ポリウレタンは、自動車シート用などで硬質・軟質あわせて年間に 27 万トン強生産され、3-5 年のサイクルで廃棄されている。

これまでに、リサイクルプロセスとしては、マテリアルリサイクル及びケミカルリサイクルが検討されてきた。従来は熱プレスなどによるマテリアルリサイクルが主流を占めてきたが、今後ケミカルリサイクルの必要性も高まるものと思われる。ただ、発泡品は非常に嵩高く密度が低いため、運送コストを避けるためになるべく消費地近傍でのシンプルなりサイクルプロセスが望まれている。

ポリウレタンは熱硬化性ポリマーであるが、一方で高い温度の環境下では熱可塑性を示す。また、210 度位の領域から上では、解重合性を示すため、単純熱分解によるケミカルリサイクルが可能である。しかし、一般にはポリウレタンは単純熱分解ではガスとコーク様粘重物質へと分解され、利用価値が低い生成物しか得られない。

我々は、容易に濃縮が可能でかつ超臨界をとりやすい二酸化炭素を溶媒として用い、かつ水素と水素化触媒を用いて解重合末端を水素化キャッピングすることで、選択的に軽質化することを試みた。

実験

実験は、SUS316 製加圧オートクレーブ (内容積 30 cc 及び 300 cc) を用いて、回分で行った。最初に細かく粉砕した硬質ポリウレタン所定量、触媒、及びサイホン式ポンベにより液体炭酸ガスを充填し、リークバルブを用いて所定量充填されるまで圧力の調整を行った。さらに、水素を高圧で追加充填し、バンドヒーターを用いて昇温を行った。反応後は速やかに氷冷し、ガス成分はガスバッグに採取の後に GC で分析を行い、液

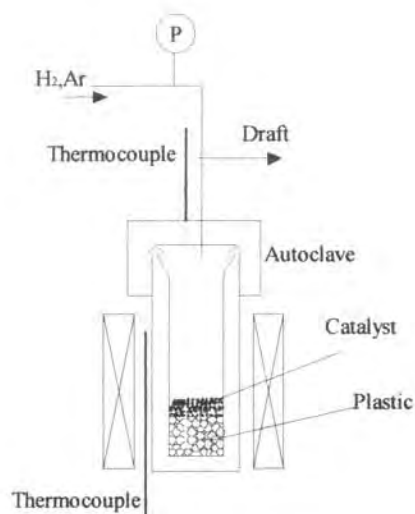


Fig. 1 回分反応器の概要.

体は秤量後に GC-MS で、残渣固体は CHN 等で解析を行った。ポリウレタンは東洋ゴム工業製のポリオール：イソシアネート：難燃剤：発泡剤=100：159：10：25 の条件で調製された物を用いた。

結果

前記硬質ウレタンフォームを用いて、熱分解及び接触分解を行ったところ、200 度を超えた領域で分解が進行し、250 度から 300 度で水素化キャッピングによる軽質化が進行した。残渣は 10-30wt%程度の比率で生成 (Fig.2) し、残りは一部がガス、大半が液体であった。主たる液体生成物は、アセトン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、アニリン、ナフタレンであった。ガスはメタン及び CO/CO₂ が主であった。シアン及びアンモニアについては生成が見込まれるが、現時点では検出を行っていないため、定量的な議論は今後の課題である。

触媒としては、水素化触媒の中でも NiMo/Al₂O₃ や CoMo/ Al₂O₃ 等の水素化脱硫触媒が本反応に対して比較的高い活性を有した。また、活性炭に Pd や Fe を担持した触媒は、活性劣化が起こりにくいことがわかっている。また、二酸化炭素の水素化はこの条件下ではほとんど起こっておらず、ポリマーの切断フラグメントの末端が触媒により有効にキャッピングされていることがわかった。これらのことから、水素及び水素化触媒の存在の下、超臨界二酸化炭素を溶媒としてポリウレタンの化学リサイクルによる軽質化・油化が進行することがわかった。

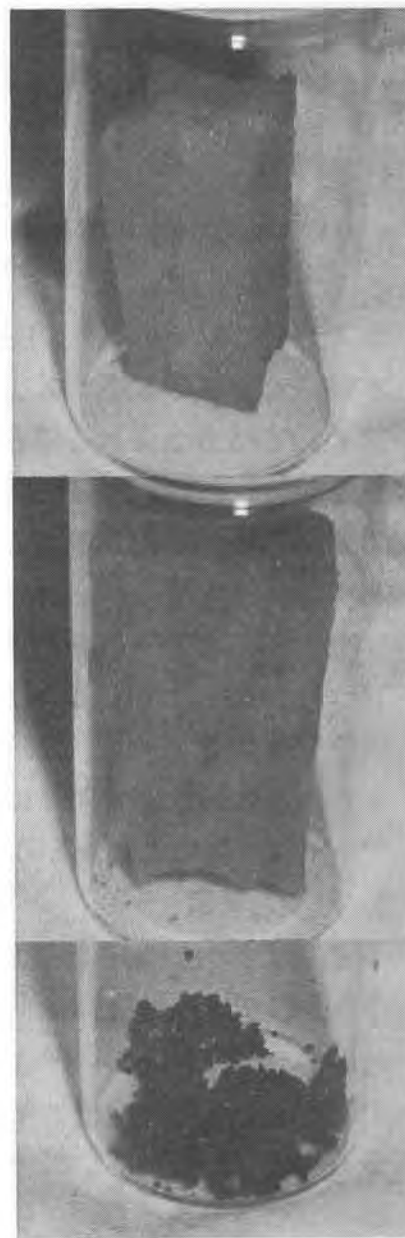


Fig.2 反応1時間後に反応器内に
残留した固体形状.

上：200度無触媒

中：200度水素化触媒

下：250度水素化触媒.

謝辞 本研究は TOYO 環境保護基金の助成により行われました。