

1-1 廃ポリオレフィンから付加価値の高い生成物を与えるケミカルリサイクル

(宇都宮大工) ^{よしだ} 葭田真昭*・^{うるしばた} 漆畑明人・鈴木昇・(帝京大理工) 柳原尚久

超臨界二酸化炭素中で、二酸化窒素を用いてポリエチレンを酸化すると、ナイロンの原料のアジピン酸をはじめとするジカルボン酸が、収率よく得られることを見出した。立体規則性のポリプロピレンを、同様に酸化するとアイソタクチック型からはシン型の2,4-ジメチルグルタル酸が、シンジオタクチック型からはアンチ型が立体選択的に得られることを見出した。

1. 緒言

プラスチック生産量の約半分はポリエチレン (PE) とポリプロピレン (PP) であり、これらのポリオレフィンには生産加工ロス品をはじめとする非常に良質な廃棄プラスチックも当然多く、これらは使い古された廃プラスチックや低分別度のもと同様なサーマルリサイクル工程に載せるには忍びない。これらのポリオレフィンには石油と同等の資源価値があり、これらの有効なリサイクル技術を開発することは急務である。

石油化学は原油の蒸留に始まり、それらを酸化していくうちに付加価値が高まった化学原料として化学工業に供せられている。本研究ではポリオレフィンを最終化学製品でなく、石油のような原料とみなし、比較的温和な反応条件で酸化を行うことにより付加価値の高い生成物を得ることを目的に検討した。

2. 実験

反応は 50 mL のステンレス製オートクレーブにポリオレフィン (Aldrich) と二酸化窒素を加えた後、液化二酸化炭素を導入し 100~150 °C に加熱することで超臨界状態とし、約 10~15 MPa で加熱攪拌反応した。生成物はジアゾメタンでエステル化し、GC-MS、NMR で同定、定量を行った。

3. 結果と考察

3.1 酸化反応によるポリエチレンの資源化

生成物はナイロンの原料となるアジピン酸をはじめとする、ジカルボン酸を与えた (Fig. 1)。

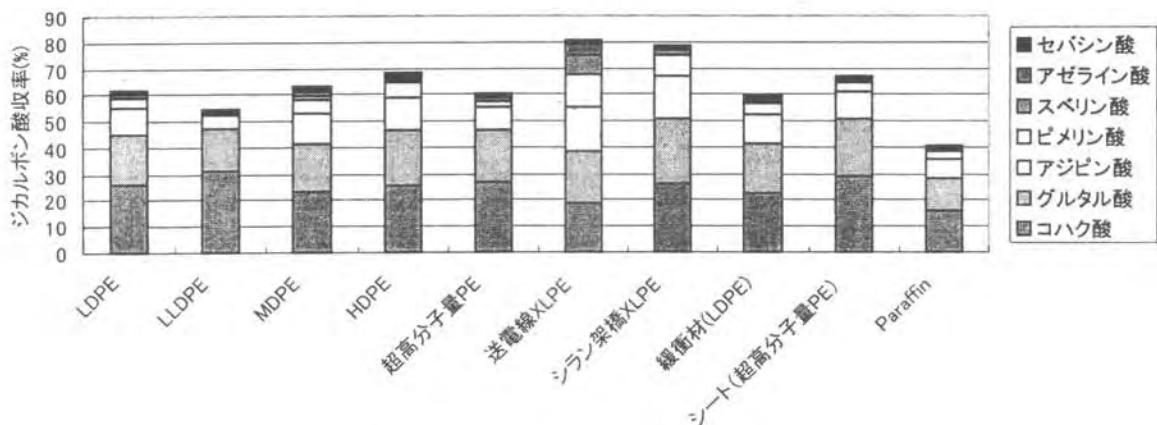


Fig. 1. 超臨界二酸化炭素中で二酸化窒素による種々のポリエチレン酸化

この酸化反応では二酸化窒素の濃度、反応温度、圧力、時間を変化させることにより、ジカルボン酸の鎖長を制御できることがわかった。また、ポリエチレンの密度により、反応性が若干異なることがわか

った。送電線の絶縁材である架橋ポリエチレン (XLPE) を用いた場合、110℃で反応しコハク酸 (0.26 g)、グルタル酸 (0.24 g)、アジピン酸 (0.16 g)、ピメリン酸 (0.08 g) が得られた。緩衝材や、PE と同様な構造を持つパラフィンからもジカルボン酸が得られた。ジカルボン酸類は限られた種類の原料から製造されるために、ジカルボン酸の種類や用途が限られてきたが、本法では反応条件を制御することで、種々のジカルボン酸の供給が可能である。また、現行のアジピン酸製造工程と比べても、本法は短い反応工程で進むことから、低エネルギー、低コストが見込まれる。

3.2 酸化反応によるポリプロピレンの資源化—ファインケミカル原料に—

生成物は 2-メチルコハク酸や 2,4-ジメチルグルタル酸などのジカルボン酸を与えた (Fig. 2)。

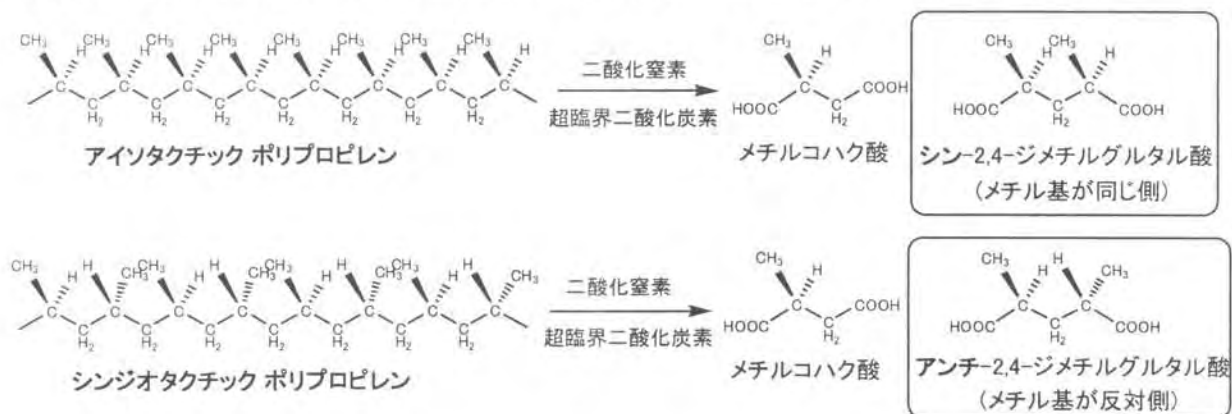


Fig. 2. 超臨界二酸化炭素中で二酸化窒素によるポリプロピレンの酸化

市販のはすべてアイソタクチック体であるが、原料のポリプロピレンがアイソタクチック体の場合、得られた 2,4-ジメチルグルタル酸はシン体のみで、シンジオタクチック体からはアンチ体のみであり、ポリプロピレンのタクティシティが保持された生成物を与えた。二酸化窒素は硝酸製造の中間体であるが、ポリプロピレンを硝酸中で 4 時間還流しても同様に立体選択的なジカルボン酸合成になるが収量は半減した。

この 2,4-ジメチルグルタル酸の立体選択的合成には、炭素-炭素結合生成反応を含む何段階もの反応と、異性体分離工程を経なければならないので、これらの立体異性体は医薬品開発研究に用いられているにすぎない。従ってこのような高付加価値の化合物が工業原料となると、新たなリサイクル化学が期待できる。

3.3 超臨界二酸化炭素の役割

ポリオレフィンのような炭素-炭素結合を切断する酸化反応には、非常に強力な酸化剤を必要とする。酸化反応は発熱反応であり、強力な酸化剤を用いる場合には反応の制御がとくに重要であり、本法では反応を制御するのに超臨界二酸化炭素が重要な役割をしている。第一に超臨界二酸化炭素は二酸化窒素をよく溶解し希釈することで反応を緩慢にする。二酸化窒素は四酸化二窒素と平衡の関係にあり、圧力を上げると反応性のより穏やかな四酸化二窒素側に平衡を傾けることができ、超臨界二酸化炭素で圧力をせいぎょすることが第二に役割である。第三は超臨界二酸化炭素によるラジカルケージ効果であり、超臨界二酸化炭素が二酸化窒素ラジカルを包み込み、反応を制御するとともにポリマー鎖の奥まで運び、反応させる役割である。

謝辞: 本研究は廃プラスチックのリサイクル及び焼却・燃焼技術等の技術開発としてプラスチック処理促進協会より助成を受けて実施しており、記して謝意を表す。

Tel&Fax. 028-689-6141 Email: yoshidam@cc.utsunomiya-u.ac.jp