

P-14 ポリオレフィンの超臨界二酸化炭素溶媒中での水素化分解

(早大理工) ○関根 泰*・松方正彦・菊地英一

*東京都新宿区大久保 3-4-1 理工総研 55-S602 号
Tel.&Fax. 03-5286-3114 Email ysekine@waseda.jp

ポリウレタンやポリオレフィンの水素化分解を、超臨界二酸化炭素を溶媒として行った。水素を微量共存させ、水素化能を有する触媒を用いて、分解フラグメントを速やかに水素化することにより、再重合によるタール分の生成を抑えることを目論んだ。その結果、鉄あるいはニッケルを 5wt%担持した活性炭触媒が 380 度程度で機能し、処理の難しい混合プラスチックの分解を速やかにサポートすることが見いだされた。減容化や油化が難しいポリウレタンなどを含む混合プラスチックの処理への適用が考えられる。

目的

ポリウレタンは、緩衝材や断熱材をはじめ多目的に利用されている。一方で、嵩高くリサイクルが難しいポリマーとしても知られている。ポリウレタンは重量からみた生産量は 40 万トン弱/年程度であるが、プラスチックの中で体積順の生産量において 3 位を占める。これまで、そのほとんどが単純焼却、或いは埋め立てにより処理されてきたが、埋め立て地の不足、焼却に伴うシアン発生などの問題が顕在化している。ポリウレタンを含んだ混合プラスチックのシンプル且つ有効なリサイクル方法が模索されている。

これまでに提案されてきたウレタンリサイクルプロセスとしては、熱分解温度に達しない程度に加熱し、加圧成形してマテリアルリサイクルする技術、あるいはチップ化して有機溶媒に溶かし、分解する技術などがあった。前者は床材・マンホールのふた・公園の杭・自動車タイヤの脇につくマッドガードなどが、後者としては原料であるイソシアネートとポリオールへと戻す技術が、それぞれ検討されてきたが、いずれもコストが高く生産性に乏しいものであった。一方で、ポリウレタンは熱可塑性を有しているものの、単純に熱をかけただけでは Fig.1 に示すような、ハンドリング不能なタール状の物質しか得られない。我々は、熱分解にて生成したフラグメントの再結合を抑制するため、触媒を用いた水素キャッピングプロセスをこれまでに提案してきた。今回、ポリウレタンを含んだ混合プラスチックのリサイクルを、高い拡散特性を有する超臨界二酸化炭素中で行うことを試みた。



Fig.1 単純熱分解により得られる生成物

実験

実験は、SUS316 製の高圧回分式反応器を用いて行った。主な反応条件としては、仕込時において水素 0.5 MPa、二酸化炭素 7.0 MPa とし、反応温度 523 K-573 K、ポリウレタン/触媒をそれぞれ 1/0.1g 程度封入し、20 分から 6 時間までの経時変化観察を行った。ポリウレタン以外のプラスチック、或いは混合プラの場合もこれに準じた。

分析は、気体成分はガスバッグに採取、GC 及び GCMS にて、液体/固体成分は TOFMS/GPC/TG/CHN を用いて解析した。

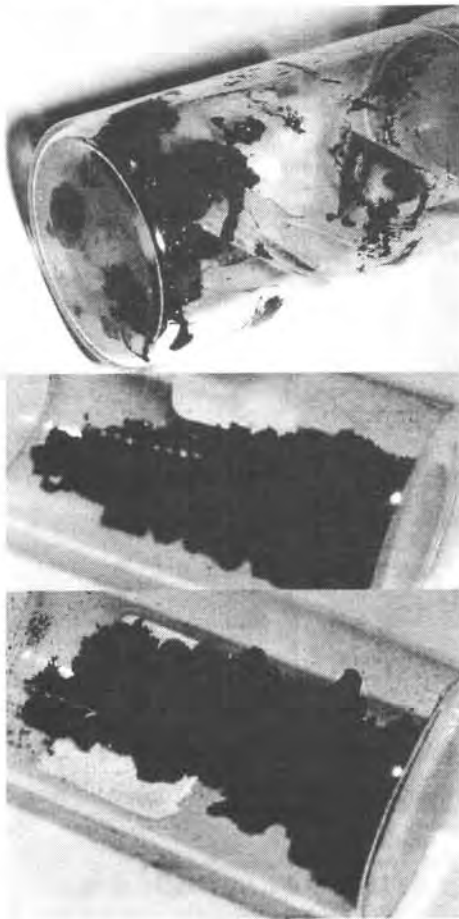
触媒としては、安価でかつディスパーザブルという観点から、活性炭を担体として選び、これに含浸法で Ni あるいは Fe を 5wt%担持したものをを用いた。また、比較のために各種 Zeolite も担体として用いた。

結果と考察

触媒として各種 Zeolite などを用いた場合、及び超臨界二酸化炭素を用いなかった場合は、一例として Fig. 2 に示すような、熱分解に近い粘重な残渣がえられ、回収すら困難なものであった。いっぽうで、Fe/活性炭あるい

は Ni/活性炭を触媒に用いた場合、生成物はメタンなどを主成分とする軽質ガスと、Figs. 3-4 に示すようなさらさらとした性状を有するハンドリングのしやすい残渣が得られた。活性炭ベースの触媒においては、ラジカル移行が起こりやすく、水素化が進行しやすいと考えられるため、液体生成物は観察されなかった。よって、生成物は軽質な炭化水素系ガスと炭化物+触媒という非常にハンドリングしやすいものとなり、シンプルなりサイクルプロセスが構築可能であることがわかった。

これらより、超臨界二酸化炭素を溶媒として、ポリウレタンを含む混合プラスチックの水素化分解を活性炭触媒の存在のもとで行うことで、シアン発生を抑制しながらガスと炭素質残渣へと分解が可能であることがわかった。炭素質残渣は燃焼により熱回収し、灰分中から担持金属を回収・再利用することで、有害物質を出さずに減容化・ガス化を行うプロセスの構築が可能になると考えられる。提案するプロセスの一例を Fig.5 に示す。



左図は上より順に

Fig. 2 Pt/ZSM-5 を触媒として 573 K で水素化分解を行った場合の残渣生成物

(熱分解に近いどろどろとしたもの)

Fig. 3 Fe/活性炭を触媒として同様の実験を行った場合の生成物(さらさらしている)

Fig. 4 Ni/活性炭を用いた場合

(もっともハンドリングしやすい性状を有する)

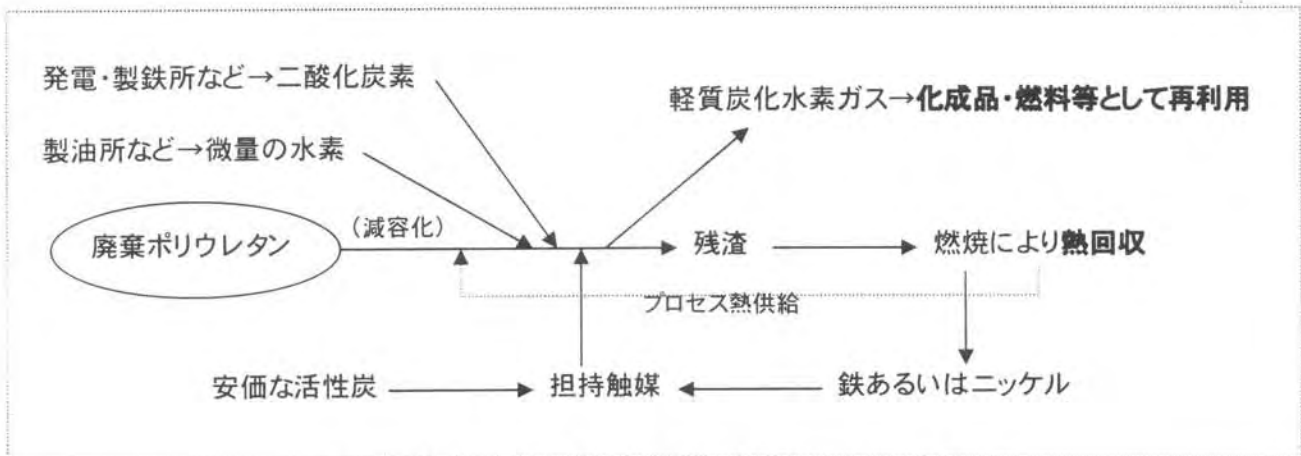


Fig. 5 提案する新規ウレタン含有プラのリサイクルプロセス