

P- 8 水蒸気分解によるポリカーボネートのケミカルリサイクルに関する研究

(東北大超臨セ/環境研) ○菅原克也・吉岡敏明・溝口忠昭

【概要】ポリカーボネート (PC) の水蒸気分解に及ぼす反応条件 (反応温度 500~900℃, 水蒸気濃度 0~86%, $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{PC}$ モル比 0 または 5) の影響について調べた。水蒸気及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がいずれも存在しない場合, 500℃の分解では液化率 57% (低沸点分 14, 高沸点分 43), ガス化率 12%及び炭化率 31% (重量基準) であったが, 水蒸気濃度 86%ではそれぞれ 84% (低沸点分 17, 高沸点分 67), 1%及び 15%と, 液体分の収率が増大した。水蒸気濃度 86%で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加すると, 無添加系に比べ低沸点分が 17 から 31%に増大し, 高沸点分が 67 から 49%に減少した。このとき, 低沸点分のフェノールの割合は 15 から 74% (モル基準) (PC の重量ベースで 20%) に増大した。

【緒言】PCは透明性, 耐衝撃性, 寸法安定性や耐熱性などの優れた性質を持つため, CD, 電子・電気機器, 自動車部品, 食器や建材などさまざまな用途に使用され, 我が国では年間37万t (2001) 生産されている。しかし, リサイクルは進んでおらず, 一部がカスケード利用されているのみである。

PCのケミカルリサイクルとして有機溶媒を用いた方法が知られている^{1), 2)}。リサイクルの対象をPCを含む複合材料に広げるためには, これらの方法に加えて原燃料化を目指した新しい技術の開発が望まれる。本研究ではこれに関する基礎的知見を得ることを目的として, PCの水蒸気分解に及ぼす反応温度, 水蒸気濃度, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の影響について検討した。

【実験】分解反応は, Heと水蒸気流通下, 反応温度500~900℃, 水蒸気濃度0~86%の条件で0.6gのPCペレット (φ2×3mm, ALDRICH社製) またはその $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との混合物を20分かけて縦型の石英ガラス管型反応器に少量ずつ投入して行った。反応終了後, 反応管内付着物, 氷冷空トラップ及び液体窒素空トラップ捕集物のうち, エタノール可溶分を液体生成物とした。反応中に液体窒素空トラップを通過した気体及び反応後液体窒素空トラップを室温まで暖めた時にガスパックに移行した気体の合計量を気体分とし, またエタノール不溶物を固形分とした。液体生成物のうち沸点280℃以下を低沸点分, 沸点280℃以上を高沸点分とした。低沸点分は, GC-FID及びGC-MSで定性・定量分析した。気体分は, GC-TCDで定性・定量分析した。

【結果と考察】水蒸気濃度の影響 図1に, 気体, 液体及び固形分の収率に及ぼす反応温度と水蒸気濃度の影響を示す。900℃に比べ, 500及び700℃の方が高い液体分収率を得た。500及び700℃のとき, 水蒸気濃度が増加すると液体収率が増加した。500℃, 水蒸気濃度86%のときの液体収率は84%であった。

反応温度500℃のとき, 低沸点分中のフェノール類 (フェノール, メチルフェノール, エチル

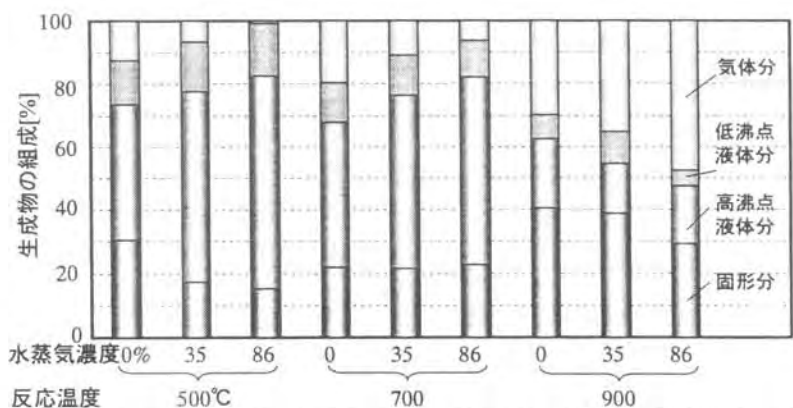


図1 分解生成物の組成分布に及ぼす反応温度, 水蒸気濃度の影響

フェノール，及びビスフェノールA)の合計量は，水蒸気濃度(0~86%)にかかわらず，ほぼ一定(約80%(モル基準))であったが(図2)，水蒸気濃度を0から86%にすると，メチルフェノールの割合が40から20%に低下し，ビスフェノールAの割合が8から36%に増加した。この結果は，水蒸気が存在するとC-C結合の開裂よりもカーボネート結合の加水分解が進行しやすいことを示す。

反応温度700℃における分解生成物の組成は，500℃のときとほぼ同一であった。しかし，900℃では気体収率が高く，液体収率は30%以下であった。900℃では水蒸気濃度が0から86%に増加すると，気体生成物中のCO₂及びCH₄の割合が低下する一方，COの割合が32から47%(モル基準)に増加した(図3)。H₂はいずれの水蒸気濃度でも40%前後の高い割合を示した。固形分の減少とCOの顕著な増加は，水性ガス反応(C+H₂O→CO+H₂)が進行したことを示す。なお，400℃ではPCが溶融しただけで，分解は認められなかった。

Ca(OH)₂の影響 反応温度500℃でCa(OH)₂を添加すると，水蒸気の有無にかかわらず，低沸点分の収率が増大した(図4)。水蒸気濃度86%における低沸点分収率はCa(OH)₂なし17%(重量基準)，あり31%，高沸点分収率はそれぞれ67及び49%であった。また，Ca(OH)₂を添加すると水蒸気濃度にかかわらず，フェノールの選択性が70%(モル基準)と顕著に高くなった(図5)。

【結論】PCを500℃で水蒸気分解すると，84%以上の液化率が得られ，低沸点分の36%はビスフェノールAであった。また，Ca(OH)₂を添加すると低沸点分収率が31%となり，その74%はフェノールであった。

【参考文献】

- 1) S.Hata, H.Goto, E.Yamada, A.Oku, *Polymer*, **43**, 2109-2116(2002)
- 2) 辻田公二，川合登，高橋輝雄，佐藤芳樹，加茂徹，小寺洋一，プラスチック化学リサイクル研究会第3回討論会予稿集，29-30(2000)

【連絡先】吉岡敏明 yoshioka@env.che.tohoku.ac.jp, 022-217-7208

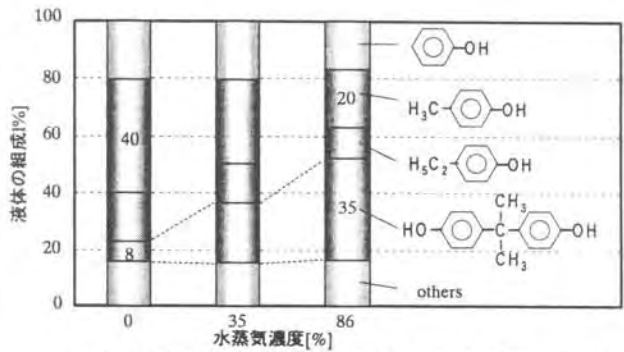


図2 低沸点液体生成物の組成(反応温度500℃)

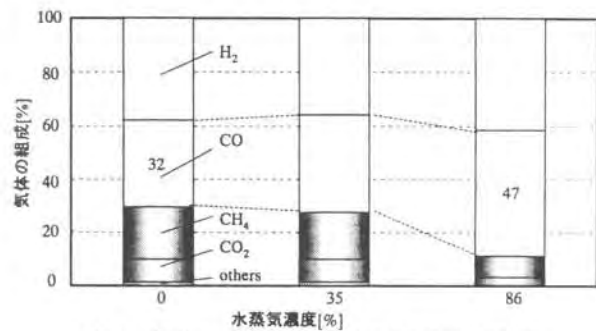


図3 気体生成物の組成(反応温度900℃)

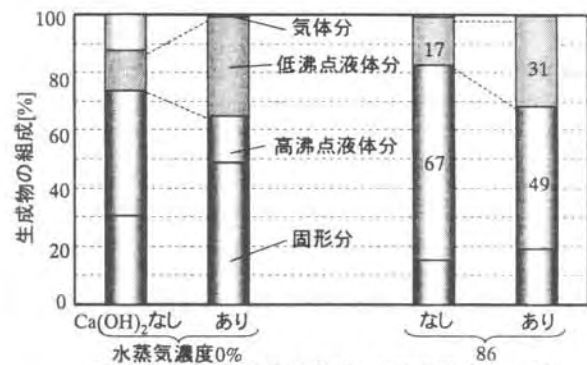


図4 分解生成物の組成(反応温度500℃, Ca(OH)₂添加の影響)

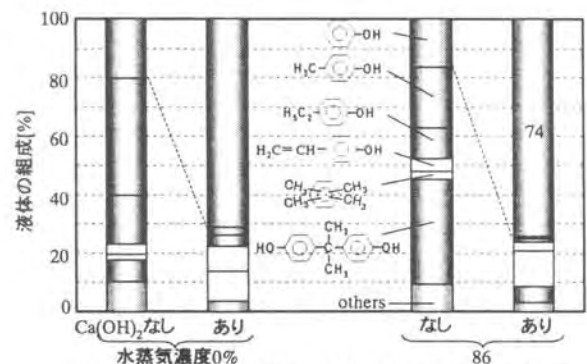


図5 低沸点液体生成物の組成(反応温度500℃, Ca(OH)₂添加の影響)