

再利用溶媒を用いた廃ポリカーボネート樹脂の熱分解

Effect of reuse of solvent on pyrolysis of waste polycarbonate

○大嶋 祐史 (千葉大学) 鈴木 伸 ザーザーライン 足立 眞理子
内山 茂久 (国立保健医療科学院) 中込 秀樹 (千葉大学)

Yuji Oshima, Shin Suzuki, Zar Zar Hlaing, Mariko Adachi and Hideki Nakagome, Chiba University
Shigeaki Uchiyama, National Institute of Public Health (NIPH)

In this study, pyrolysis of wasted polycarbonate (PC) was done by using propylene glycol and p-Cresol for the solvent. The recycling of PC is difficult because a lot of residues are generated. Many of past researches need the condition of the high temperature and the high pressure, and safety and cost problems. We used characteristic PC that glass filler was mixed as reinforcement, and it experimented on a mild condition that assumed a small pyrolysis plant. Moreover, the capability of circulation solvation that recycled the collected solvent was examined.

Key Words: polycarbonate, pyrolysis, propylene glycol, p-Cresol

1. はじめに

ポリカーボネート樹脂 (PC) (Fig. 1) は主鎖にカーボネート結合 (-O-CO-O-) をもつポリマーであり、エンジニアリングプラスチック (EP) として機械的性質、耐熱性、耐寒性、電気的性質、透明性などに優れる上に比較的安価であることから、航空機や医療機器から電化製品に至るまで様々な用途に使用されている。PC とともに 5 大汎用 EP といわれるポリアセタール (POM), ポリアミド (PA), 変性ポリフェニレンエーテル (m-PPE), ポリブチレンテレフタレート (PBT) の生産量が伸び悩み中で PC の生産量は増加の一途を辿っており、日本では年間 40.9 万 t (2003 年)、世界全体では 220 万 t 生産されており、今後も年 7~8% の需要増が見込まれている⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。

しかし使用後のリサイクルに関しては、グラファイト化した残渣が多く発生するなど熱分解しにくいプラスチックである。過去の研究の多くは高温、高圧の条件を必要とし、安全性やコストが課題である。

本研究では実際の小型熱分解プラントでの運用を視野に入れ、常圧下で溶媒を用いた熱分解を行うとともに、回収した分解油を溶媒として再利用する循環溶媒の実現可能性についても検討を行った。

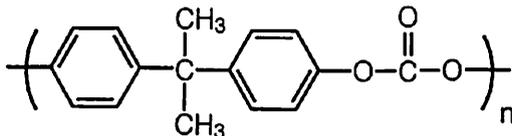


Fig. 1. Structural formula of polycarbonate

2. 実験概要

試料は、実際に使用されている強化 PC (SPC) を使用した。これはガラスファイラーが 30wt% 添加された実際の PC 廃棄物である。溶媒はプロピレングリコール (PG) と p-クレゾール (p-Cre)、触媒は NaOH を使用した。PG は PC の分解に効果的であり、また p-Cre は単独での使用では効果は弱いものの PG との混合によって高い収率を得られる事が報告されている⁽⁴⁾。試料 50g に対し、溶媒 50g、触媒 0.2g で熱分解を行い、2 回目以降の溶媒は回収液を使用した。

実験の概略図を Fig. 2 に示す。反応器に試料、溶媒、触媒を入れ、窒素置換後に昇温を開始した。炉の温度は 5°C/min で 500°C まで昇温させ、10 分間保持したのち加熱を終了した。温度記録は、試料中心と反応器出口で 1 分ごとに行った。反応器中で発生したガスは冷却管で気体と液体に分け、5 分ごとに回収した。気体成分は体積の計測とガスクロマトグラフィ (GC) での定量分析、液体成分は重量の計測と GC/MS での定性分析を行った。収率の計算は次式によって行い、溶剤と SPC のガラス成分を差し引き、熱分解の対象となる SPC の PC 成分の収率を算出した。

$$\text{生成物収率 (wt\%)} = \frac{A - B(-C)}{D} \times 100$$

- A : 本実験で用いる生成物収率
- B : 溶媒単体での熱分解に基づく溶媒の生成物収率
- C : ガラスファイラー (残渣収率のみ影響)
- D : SPC の PC 部位

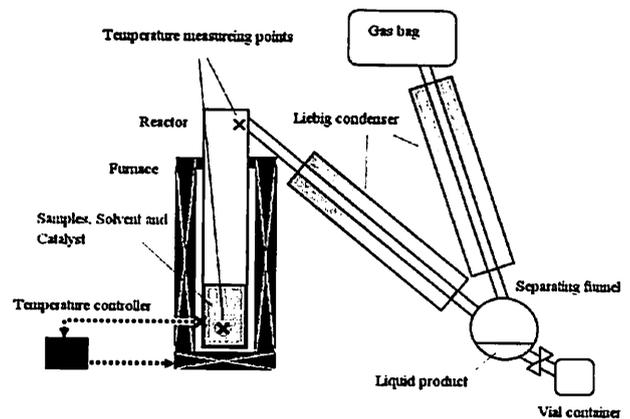


Fig. 2. Simple overview of experimental unit

本研究では、溶媒として使用した PG および p-Cre による PC の分解機構と循環モデルを Fig. 3 のように想定した。このモデルでは p-Cre は PC のフェニル基間の結合を分解し、また PG は炭酸エステル結合を分解後 Propylene Carbonate を経て再び PG を生成するとした。

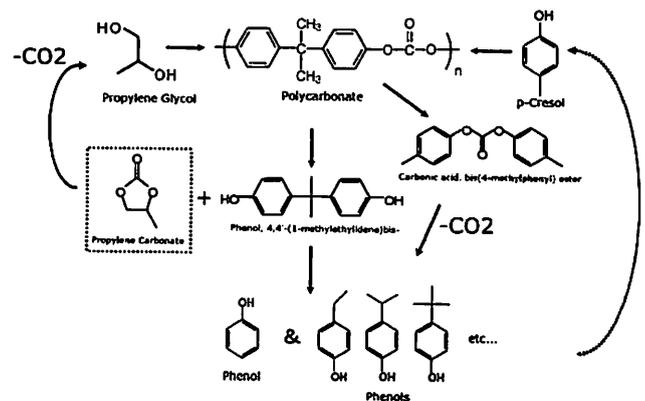


Fig. 3. Projected pyrolytic reaction of SPC with PG and p-Cre

3. 実験結果と考察

PG と p-Cre の重量混合比を 10:0, 7:3, 5:5 の 3 種類について 4 回まで実験を行ったときの収率の変化を Fig. 4 に示す。どの混合比でも回数の増加とともに収率は次第に悪化した。特に PG が 50wt% の溶媒では 4 回目の実験で液収率が 63% に低下、残渣収率は 21% に達し、PC の分解作用は大幅に衰えた。一方で PG が 70wt% と 100wt% の溶媒では 4 回までの実験でほとんど差は表れず、SPC 単体での熱分解に比べて十分に優れた収率を維持した。

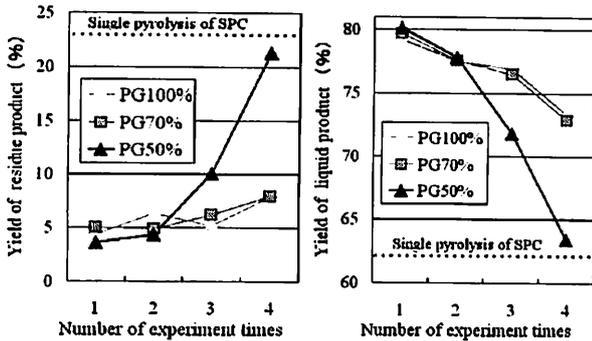


Fig. 4. Effect of recycling of solvent on the thermal liquid-phase cracking of SPC

PG と p-Cre の 5:5 混合で 4 回まで実験を行ったときの液体生成物と気体生成物の回収量変化を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。液体生成物は、実験回数が増やすにつれバージンの溶媒の沸点である 200℃ 付近の回収量が減少し、対照的に 300℃ 付近の回収量は増加した。これは回数の増加と共にバージンの溶媒成分が消費され減少する一方、分解の過程で生成した 300℃ 付近を沸点にもつ分子量の大きな成分が増加したためと考えられる。また、気体生成物では 200℃ 付近の回収量が次第に減少した。この温度域の気体生成物の大部分は CO₂ であるため、回数の増加とともに溶媒中の PG が次第に減少したことでこの温度域での炭酸エステル結合の分解が弱まり、CO₂ の生成量が減ったと考えられる。

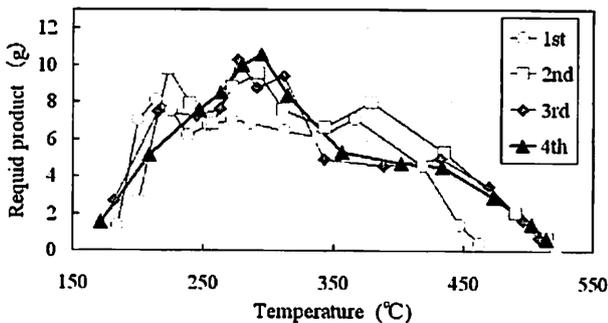


Fig. 5. Effect of recycling of solvent on liquid product of SPC

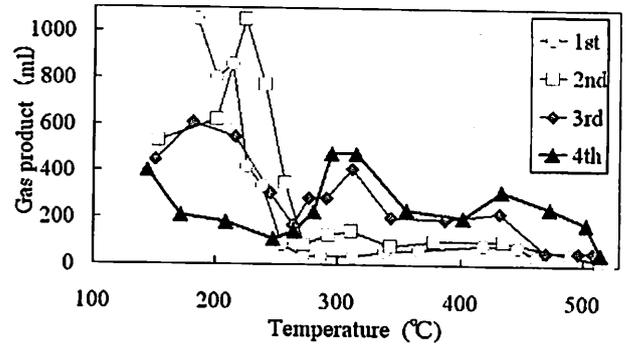


Fig. 6. Effect of recycling of solvent on gas product of SPC

溶媒に PG と p-Cre をそれぞれ単体で使用し、1 回目の熱分解で 200℃ 付近に回収された液体生成物の GC/MS による定性分析の結果を Fig. 7 に示す。点線の囲いで示すように、p-Cre, PG 共に Fig. 3 のモデルと一致した中間生成物が検出された。

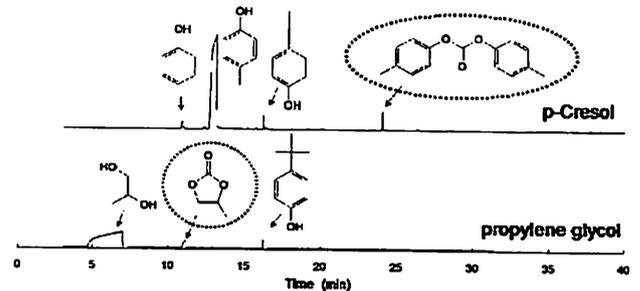


Fig. 7. Chromatographic profile of liquid product

4. まとめ

今回の実験によって、PG に p-Cre を 30wt% まで混合した場合、回収液を再利用し 4 回まで熱分解を行っても PG 単体とほぼ変わらない収率が得られることが明らかになった。クレゾールは安価な工業用製品が存在するほか、廃棄物である木質バイオマスの熱分解タールにも含まれるため、今後こうした溶媒も視野に入れることで更なるコスト削減が期待できる。また PC の分解能力の高い PG の循環溶媒化に関しては、GC/MS による定性分析で生成が確認された Propylene Carbonate を確実に PG へ加水分解する反応工程を取り入れる事で実現できると考えられる。

文献

- (1) 統計データ, プラスチックス, 55(6), 2004, pp. 25
- (2) 草川 紀久, よくわかるプラスチックリサイクル, pp. 176-179, 工業調査会
- (3) ポリカーボネート樹脂技術研究会, <http://www.polycarbo.gr.jp/>
- (4) Shin Suzuki et al., Study on the recycling technology of a synthetic polymer, The 5th International Symposium on Feedstock and Mechanical Recycling of Polymeric Materials, Preprints, 2009, pp.68-72