

等速度昇温下における各種プラスチックの熱分解

— プラスチックリサイクルの基礎的研究として —

上村 芳三*・倉内 慎吾**・幡手 泰雄**

Thermal Decomposition of Plastics under Steady-Rate Temperature Elevation — A Basic Study for Plastic Recycling —

Yoshimitsu UEMURA, Shingo KURAUCHI and Yasuo HATATE

Several types of plastics (polyvinyl chloride, polypropylene, polystyrene, Resol and Novolak) were thermally decomposed under steady-rate temperature elevation using a modified thermobalance. Residual carbon yield was focused on. This study was carried out as a starting point of developing a new plastic-recycling process in which plastics are decomposed to mainly obtain carbon and hydrogen. Polyvinyl chloride, Resol and Novolak yielded carbon residue after the decomposition experiment, while no carbon residue was observed for polypropylene and polystyrene. When polystyrene was decomposed with other plastics which produced carbon residue (i.e., polyvinyl chloride, Resol and Novolak), the carbon yield was larger than estimated (the simple sum of two plastics contributions). On the other hand, when polypropylene was decomposed with other plastics which yielded carbon residue, the carbon yield could be estimated from the simple sum of two plastics contributions.

Keywords: Plastic, Thermal Decomposition, Carbon, Mixing Effect

緒言

プラスチックは建材、各種機械・電気器具から日用品まで様々な分野において大量に生産、利用、廃棄されている。こうして廃棄されたプラスチックの大部分は現在、焼却または埋め立てで処理されている。現在検討中の再利用策においては、分解油化が主流である。物質の循環を考えた上で最も好ましいリサイクル形態はモノマー化であるが、現在の技術で一段モノマー化が可能なのは縮合系ポリマーの一部に過ぎない。反応経路とそのステップ数さえ問題にならなければ、すべてのプラスチックについてモノマー化は可能であるが、現実性が無い。即ち、要するエネルギーをできる限り節約できるプロセスを考案するのが現在のモノマー化の目標であると言える。我々は少し視点を変えて回収プラスチック再利用の他の可能性を検討した結果、炭素と水素とに変換するプロセスを考案した。具体的には、第1段階でポリマーの熱もしくは接触分解を行い、第2段階で分解生成物の炭素と水素

へ分解を行うというものである。その研究の第一段階として、等速昇温条件下で各種プラスチックを熱分解し、特に残留した炭素質に着目して考察を行った。

1. 実験

熱天秤（島津製作所製、TGA-40/DT-40）を用いて数種の代表的なプラスチック（ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリスチレン、レゾール、ノボラック）単独および混合物の等速昇温下熱分解実験を行った。プラスチックの種類、分子量および雰囲気によって分解速度、分解開始温度、残留固体（主として炭素）収率がどのように異なるかを検討した。また、2種類のプラスチックを混合して分解実験を行い、分解挙動が単独の場合の一次結合で表されるか否かを、すなわち加成性が成立するか否かを実験的に検討した。実験に使用した装置をFig. 1に、使用したプラスチックをTable 1に示す。

精秤したプラスチック試料（100–400mg）を石英のバスケットに入れ、熱天秤の石英反応管中に吊した。系内を流通ガスで十分置換した後、ガス（窒素もしくは二酸化炭素）流通下で昇温熱分解を開始した。室温から昇温速度5℃/minで800℃まで昇温した。800℃に達すると同時に冷却を開始し、分解実験を終了した。また、ポリ

平成11年5月31日受理

*生体工学科

**応用化学工学科

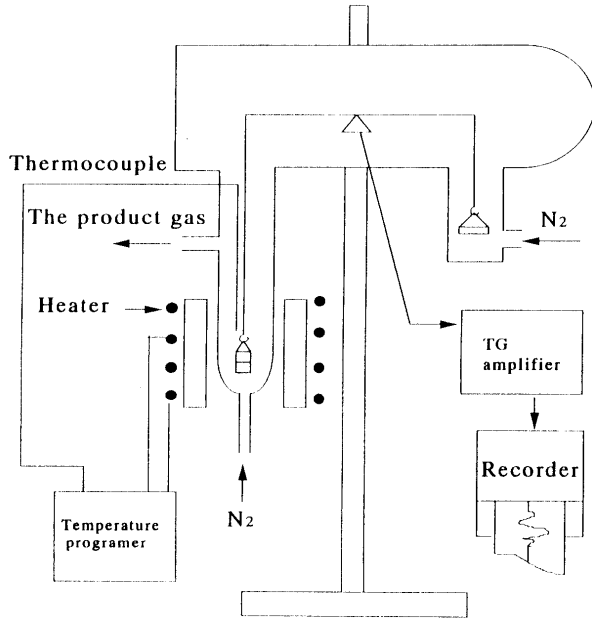
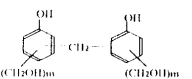
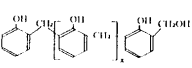


Fig. 1 Experimental apparatus

Table 1 Plastics used

Plastics	Characteristics	Structure	Xc
polyvinyl chloride (PVC)	\bar{P} 700	$(-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$	0.384
	\bar{P} 1000		
	\bar{P} 2500		
polypropylene (PP)	MFI 0.53 [g/10min]	$(-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$	0.857
	MFI 5.20 [g/10min]		
	MFI 16.8 [g/10min]		
polystyrene (PS)	MFI 1.50 [g/10min]	$(-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-)_n$	0.923
	MFI 4.00 [g/10min]		
	MFI 11.0 [g/10min]		
alkali-catalyzed phenol-formaldehyde resin (Resol)	melting point 59[°C]		0.682 m=1
acid-catalyzed phenol-formaldehyde resin (Novolak)	melting point 96[°C]		0.750

X_c: carbon content (weight fraction) in plastic
 \bar{P} : polymerization degree
 MFI: melt flow index

塩化ビニルについてのみ窒素流通下と二酸化炭素流通下においてそれぞれ分解実験を行い、分解挙動の差の有無を検討した。雰囲気ガスとして窒素と二酸化炭素を使用した理由は、以下の通りである。プラスチックの熱分解により炭素を得ようとする場合、非酸化性雰囲気で行う必要がある。代表的なものは窒素であるが、比較的高価である。価格により有利と考えられるものに煙道ガスがある。主成分は窒素と二酸化炭素であり、その雰囲気ガスとしての効果を確認するため、二酸化炭素

Table 2 Experimental conditions

Plastic	Sample weight [mg]	Gas		Figure No. (Experimental results)
		Type	Flow rate [ml-NTP/min]	
PVC	100	CO ₂	30	2
		N ₂	240	3
		CO ₂	30	4
PS			30	5
Resol, Novolak	200	N ₂	200	6, 7
Mixed	400			8, 15

を用いた。実験条件(試料重量と雰囲気ガス)を Table 2 に示す。

2. 結果と考察

2.1 各種プラスチック単独の熱分解挙動

各種プラスチックを単独で用いた際の熱分解挙動を Figs. 2-7 に示す。Figs. 6 及び 7 において使用したプラ

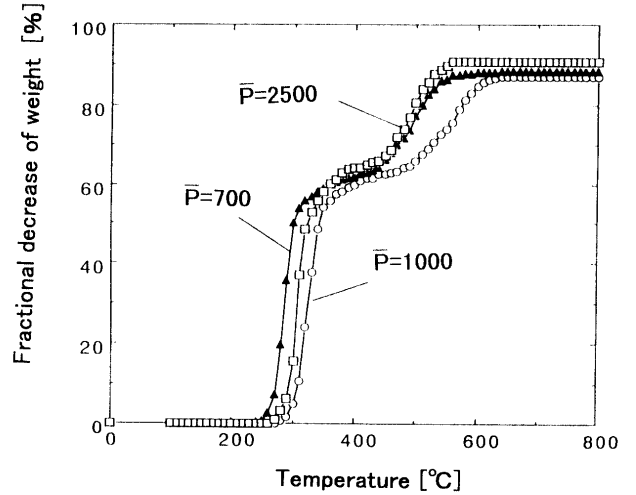


Fig. 2 Decomposition profile of polyvinyl chloride under carbon dioxide (30ml-NTP/min) atmosphere

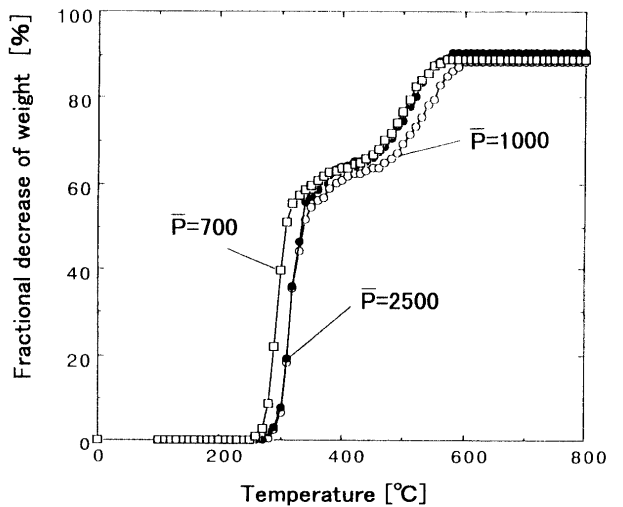


Fig. 3 Decomposition profile of polyvinyl chloride under nitrogen (240ml-NTP/min) atmosphere

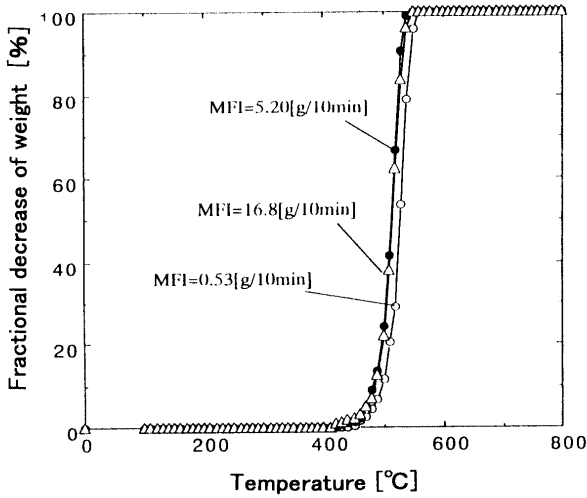


Fig. 4 Decomposition profile of polypropylene under carbon dioxide (30ml-NTP/min) atmosphere

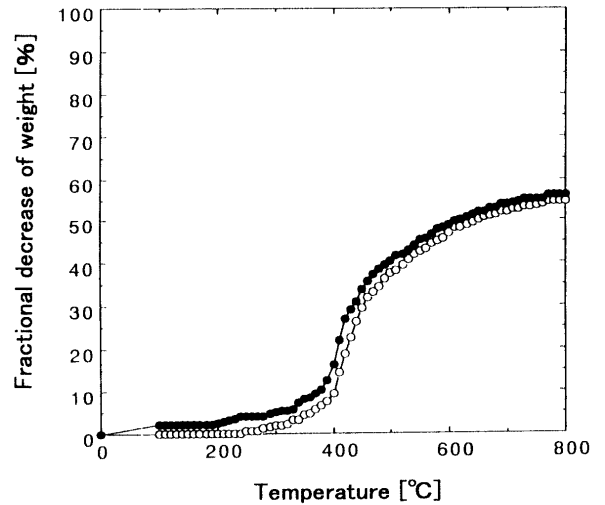


Fig. 7 Decomposition profile of Novolak under nitrogen (200ml-NTP/min) atmosphere

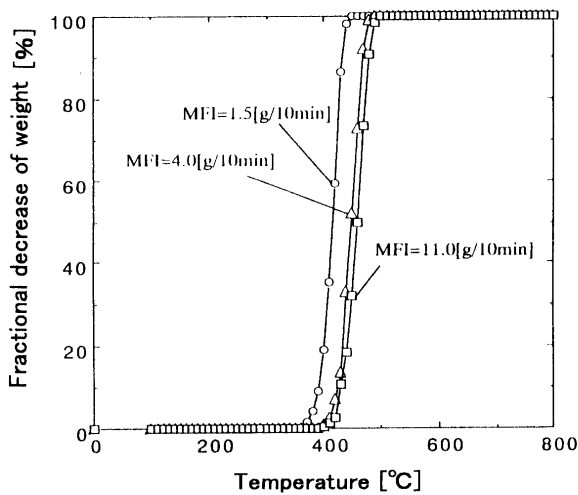


Fig. 5 Decomposition profile of polystyrene under carbon dioxide (30ml-NTP/min) atmosphere

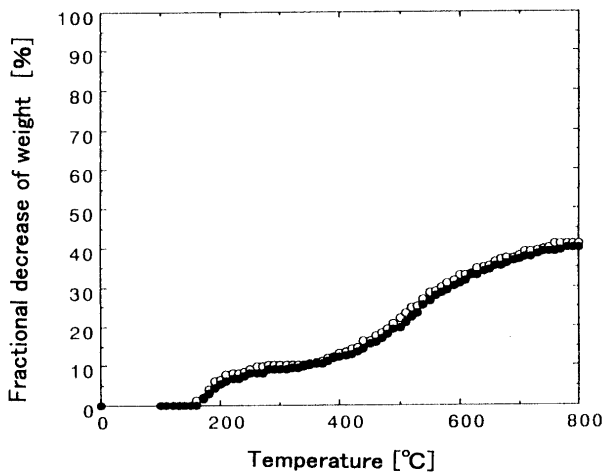


Fig. 6 Decomposition profile of Resol under nitrogen (200ml-NTP/min) atmosphere

Table 3 Decomposition onset temperature (T_i) and carbon yield (Y) of plastic

Plastic	T_i [°C]	Xe[-]	Y[-]	Y/Xe[-]	Figure No.
PVC(P=700)	240		0.118	0.307	3
PVC(P=1000)	280	0.384	0.129	0.336	
PVC(P=2500)	280		0.092	0.241	
PP(MFI=0.53)	450		0	0	4
PP(MFI=5.2)	430	0.857	0	0	
PP(MFI=16.8)	420		0	0	
PS(MFI=1.5)	370		0	0	5
PS(MFI=4.0)	400	0.923	0	0	
PS(MFI=11.0)	400		0	0	
Resol	160	0.682	0.589	0.864	6
Novolak	60	0.750	0.446	0.595	7

プラスチックが1種類なのに2種類のキーマークがあるのは、再現性確認のため2回実施した実験結果をすべてプロットしたためである。

Figs. 2及び3の結果より、ポリ塩化ビニルの分解挙動は、雰囲気酸素であっても二酸化炭素であっても大差ないことがわかる。また、平均重合度も分解挙動に大きな影響をおよぼさないことがわかる。最終的には、何れの場合においても10%程度の炭素質が残留した。

ポリプロピレン及びポリスチレンの分解挙動を Figs. 4及び5に示す。いずれも400-500°Cで完全に分解し、残留炭素質は得られなかった。レゾールとノボラック (Figs. 6及び7) とは、比較的低温から分解したが、約50%が炭素質として残留した。これらの結果から、分解中に主鎖に2重結合が生じやすいもの (ポリ塩化ビニル) や主鎖に芳香環があるもの (レゾールおよびノボラック) が炭素質を残し易いことがわかった。また、ポリ塩化ビニルは脱塩酸の後、ポリアセチレン様の構造を経て一部芳香環化するとされており、結局、主鎖に芳香環がある物が炭素化し易いと要約できる。各々のプラスチックの炭素含有率、分解による炭素収率およびそれらの比を Table 3にまとめた。

2.2 プラスチック混合物の熱分解挙動

2.1で得られた結果を参考にし、炭素質を残し易いプラスチック（ポリ塩化ビニル、レゾールおよびノボラック）と残さないプラスチック（ポリスチレン及びポリエチレン）とを混合し、分解挙動特に炭素収率が加成性を示すか否かを検討した。上記目的で各種プラスチックを2種類混合して熱分解した際の結果を Figs. 8-15 に示す。図中、キーで表したものは、実測値、太い実線は単成分プラスチックの分解実験結果を一次結合して算出した結果である。Figs. 8-10 において複数のキーマークがあるのは、再現性確認のため複数回実施した実験結果をすべてプロットしたためである。各々の実験において観察された炭素収率（Y）と混合物を構成するそれぞれのポリ

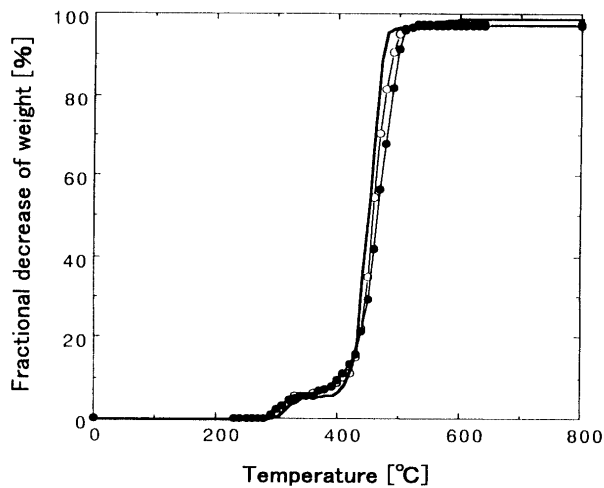


Fig. 8 Decomposition profile of PVC (10wt%) and PS (90wt%) mixture under nitrogen (200ml-NTP/min) atmosphere

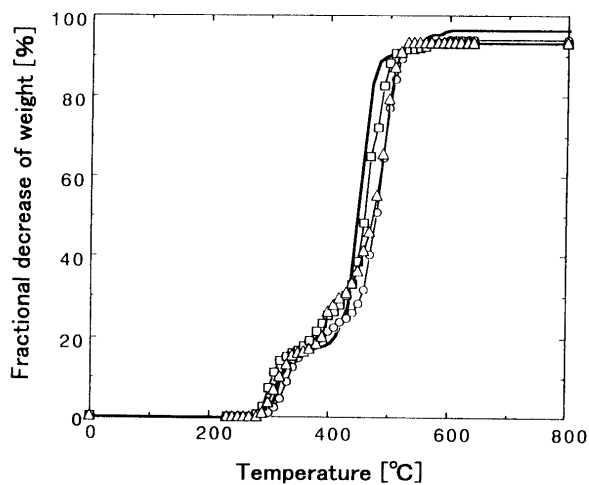


Fig. 9 Decomposition profile of PVC (30wt%) and PS (70wt%) mixture under nitrogen (200ml-NTP/min) atmosphere

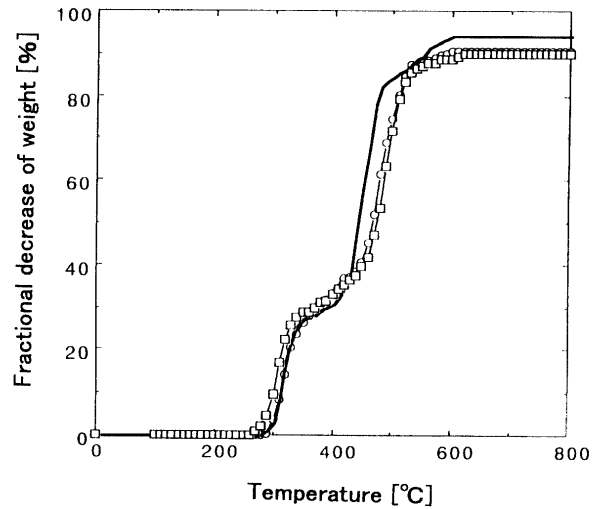


Fig.10 Decomposition profile of PVC (50wt%) and PS (50wt%) mixture under nitrogen (200ml-NTP/min) atmosphere

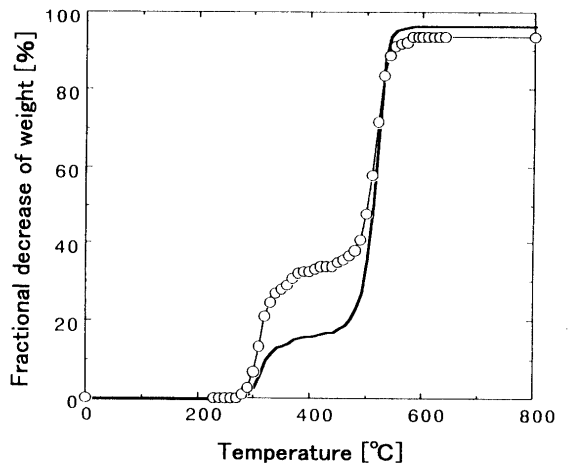


Fig.11 Decomposition profile of PVC (50wt%) and PP (50wt%) mixture under nitrogen (200ml-NTP/min) atmosphere

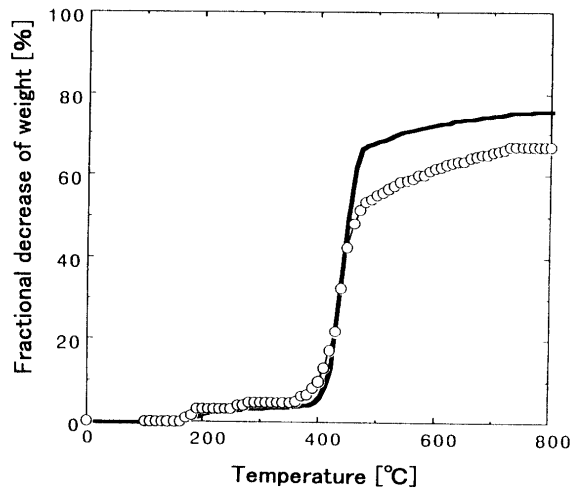


Fig.12 Decomposition profile of Resol (40wt%) and PS (60wt%) mixture under nitrogen (200ml-NTP/min) atmosphere

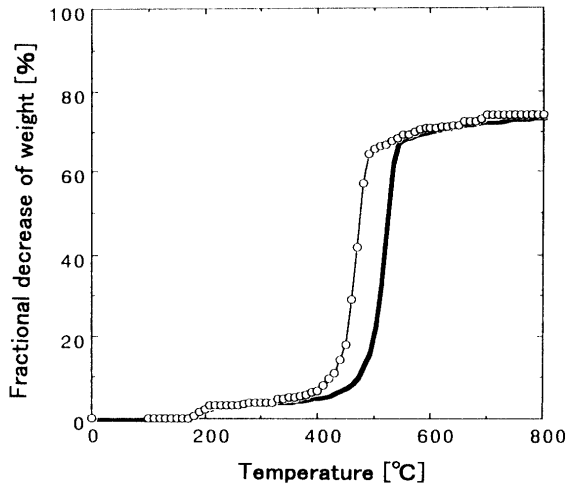


Fig.13 Decomposition profile of Resol (40wt%) and PP (60wt%) mixture under nitrogen (200ml-NTP/min) atmosphere

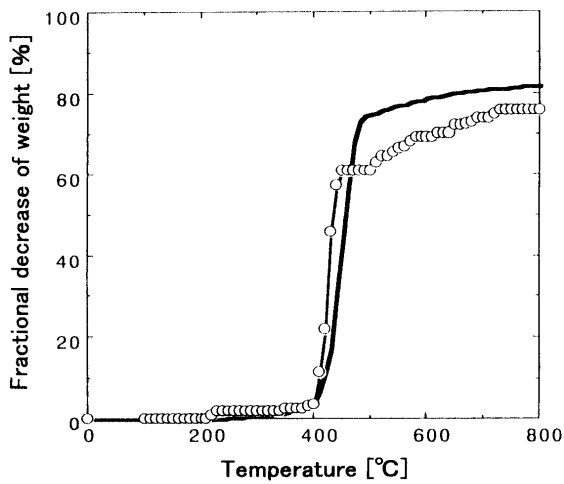


Fig.14 Decomposition profile of Novolak (40wt%) and PS (60wt%) mixture under nitrogen (200ml-NTP/min) atmosphere

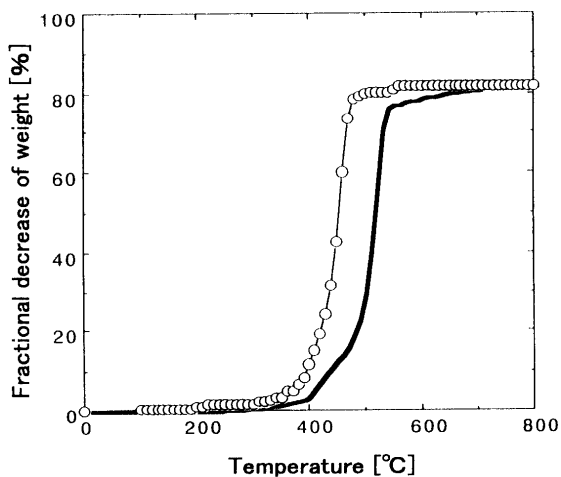


Fig.15 Decomposition profile of Novolak (40wt%) and PP (60wt%) mixture under nitrogen (200ml-NTP/min) atmosphere

Table 4 Decomposition onset temperature (T_i) and carbon yield (Y) of mixed plastic

Plastic 1 Name	[wt%]	Plastic 2 Name	[wt%]	T_i	X_c	Y	$Y(cal)$	Figure No.
				[°C]	[-]	[-]	[-]	
PVC (P=1000)	10	PS(MFI=4.0)	90	290	0.869	0.027	0.013	8
	30		70	280	0.761	0.065	0.039	9
	50		50	280	0.621	0.098	0.065	10
	50	PP(MFI=5.2)	50	270	0.654	0.067	0.065	11
Resol	40	PS(MFI=4.0)	60	170	0.827	0.332	0.236	12
	40	PP(MFI=5.2)	60	180	0.787	0.259	0.236	13
Novolak	40	PS(MFI=4.0)	60	220	0.854	0.242	0.178	14
	40	PP(MFI=5.2)	60	100	0.814	0.183	0.178	15

マー単独の炭素収率に混合比を重みとして乗じて算出した炭素収率 ($Y(cal)$) を Table 4 にまとめた。加成性がある組み合わせは、PVC-PP、レゾール-PP 及びノボラック-PP であった。また、PVC-PS、レゾール-PS 及びノボラック-PS の組み合わせにおいては、加成性を仮定した場合より多くの炭素質が得られた。

結 言

代表的なプラスチック（ポリ塩化ビニル，ポリプロピレン，ポリスチレン，レゾール，ノボラック）単独および混合物の等速昇温下熱分解実験を行った。その結果、以下のような知見が得られた。

- (1) 室温から800°Cまでの等速度昇温熱分解の結果，ポリ塩化ビニル及びフェノール樹脂（レゾール及びノボラック）は炭素質を残し，ポリスチレンおよびポリプロピレンは炭素質を残さなかった。
- (2) ポリスチレンを炭素質を残すタイプのプラスチック（ポリ塩化ビニルもしくはフェノール樹脂）と混合して分解すると，炭素質が単純合計より多く生成した。一方，ポリプロピレンを炭素質を残すタイプのポリ塩化ビニルもしくはフェノール樹脂と混合して分解しても，炭素質が単純合計より増えることは無かった。

謝 辞

本研究に使用したプラスチック試料は，三井化学(株)および旭有機材工業(株)から提供して頂きました。ここに記して謝意を表します。

使用記号

- T_i = 分解開始温度 [°C]
- X_c = 各種プラスチックの炭素含有重量分率 [-]
- Y = 各種プラスチックの炭素収率 [-]