

プラスチックの熱分解による炭素系 吸着剤の製造に関する研究

Studies on the Preparation of Carbonaceous Adsorbent
by Thermal Decomposition of Plastic

山 辺 武 郎*

Takeo YAMABE

1. はじめに

プラスチック廃棄物は微生物などにより分解されないものが多いため、廃棄に際し種々の問題が生じている。そして最近では資源的な問題も起こって来た。したがって廃棄物の再利用について積極的に検討が進められている。

一方廃棄物の再利用とは別の観点からプラスチックの熱分解により炭素系吸着剤を製造する研究が進められている。

塩化ビニル樹脂 (PVC) は工業用から一般家庭用品にいたるまで広く使用されており、安価であるためポリエチレンなどと同じように廃棄物中に多量に混在しておりその再利用に対する関心も高い。

PVC の欠点は廃棄物の処理の一方法である燃焼に際して、塩化水素 (工業的には塩酸すなわち塩化水素の水溶液が同じ意味に用いられることが多い) や塩素など腐食性かつ毒性のガスが発生し、かつ多量の熱の発生による焼却炉の損傷などの困難を伴う。

PVC の熱分解による炭素吸着剤の製造はやはりその燃焼の際に起こる困難と同様の問題は解決されないが、優れた性質を持つ炭素吸着剤が得られ、プラスチック廃棄物の再利用としては注目すべきものである。しかし本研究は標準 PVC からつくった炭素系吸着剤についてのみ検討したもので、種々の可塑剤や安定剤を含む市販 PVC の場合にどのような影響が出るかについては未検討である。

2. 塩化ビニル樹脂 (PVC) の熱分解

まず PVC の熱分解における挙動を検討するため標準 PVC および市販 PVC を用い示差熱天秤 (理学電機製) を用いて示差熱分析 (DTA) 法により熱分解過程を検討した。

2.1 標準 PVC における熱分解過程

実験に使用した示差熱天秤は普通の示差熱の他に重量減少も測定できる装置である。実験に使用した標準 PVC は和光純薬製で、約 0.2g を精秤しそのまま使用した。その DTA 曲線の典型的なもの図 1 に示したものであ

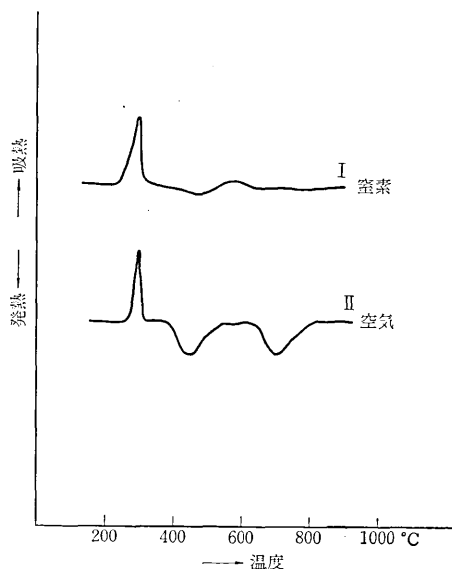


図 1 標準塩化ビニル樹脂の DTA

る。I は雰囲気として窒素ガス中で行なったもので、II は雰囲気として空気中で行なったものである。ともに 280°C 付近ではげしい吸熱が見られるが、この場合同時に著しい重量減少が見られ脱塩素反応 [大部分は塩化水素の脱離すなわち脱塩酸がおこるが、少量のホスゲン (COCl₂) が混入する] が起こる。その後 I の窒素中で昇温した場合は、生じた不飽和炭化水素の熱分解により水素などを発生し炭素を生じる (炭化という) のでとくに著しい熱の出入りはないが、II の空気中で昇温した場合は 400°C 付近および 700°C 付近で重量減少を伴う発熱反応すなわち燃焼反応が見られ炭化水素は炭化することなく酸化するものと考えられる。

つぎに塩化水素脱離温度すなわち脱塩酸温度を知る目的で昇温速度を種々変化させて行った DTA の脱塩酸温度を昇温速度 0 に外挿した値から推定した。

図 2 は雰囲気を窒素として、また図 3 は雰囲気を空気としてそれぞれ 10 ml/min の流速で流しながら行なったものである。

両者は 400°C 以上の高温における挙動は上にも述べたように著しく異なるが、脱塩酸温度は著しい差はない。

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

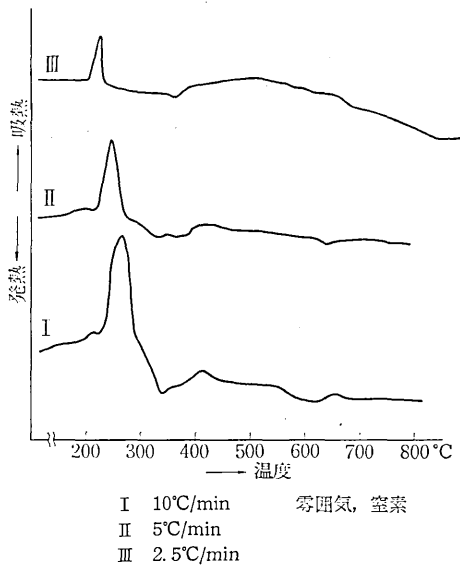


図2 標準塩化ビニル樹脂の DTA と昇温速度との関係 (窒素中)

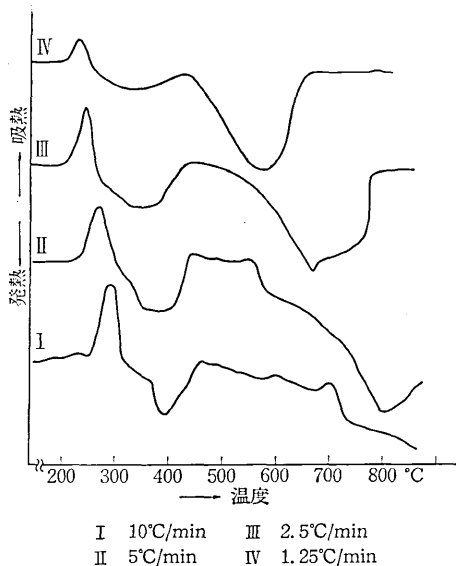


図3 標準塩化ビニル樹脂の DTA と昇温速度との関係

図4は両者において各昇温速度における吸熱ピークを求め昇温速度を0に外挿して脱塩酸温度すなわち塩化水素脱離温度を求めたものであるが、窒素気流中で200°C、空気中で220°Cの値を得た。雰囲気の影響は小さいものと思われる。

2.2 市販 PVC における熱分解過程

図5は市販 PVC のうち水道配管などに用いる硬質塩化ビニル管、軟質塩化ビニルチューブ、電線用塩化ビニルなどの測定結果を示した。

図5の条件は雰囲気中に空気を用い、5°C/minの昇温速度を用いたので図3のIIと同じ条件である。結果は400~600°C 辺までは同様の挙動を示すが、それ以上の

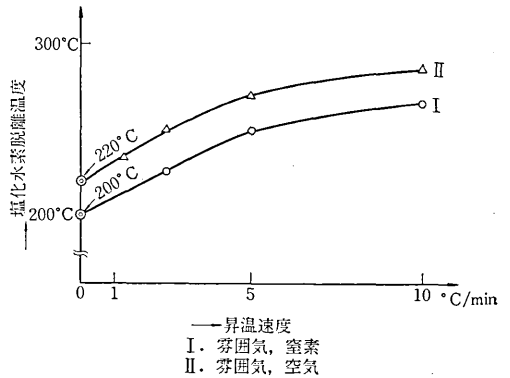


図4 昇温速度と塩化水素脱離温度との関係

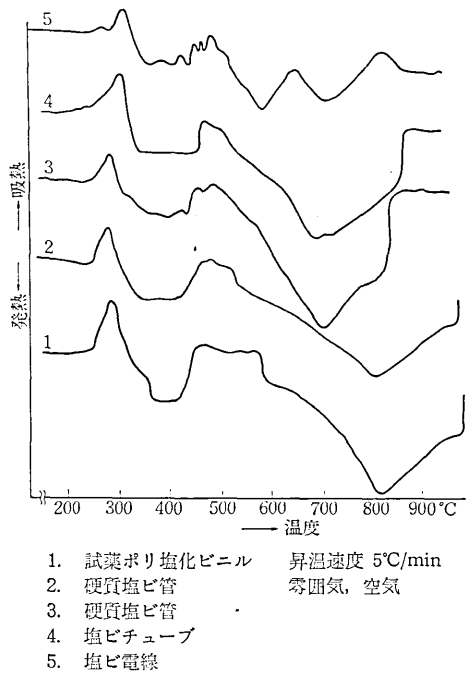


図5 塩ビ(ポリ塩化ビニル)製品の DTA

温度では700°C 辺の発熱のあるもの、800°C 辺で大きな発熱のあるものなど、標準 PVC とはもちろん市販 PVC の間にも著しい差が見られる。これらは可塑剤、安定剤、充填剤、などの影響と考えられる。

3. 炭素吸着剤の製造

図6は熱分解による炭素吸着剤製造装置を示す。標準 PVC を石英管中の石英ポートに入れ窒素ガスを導入しながら電気炉で加熱した。PVCは280°C 付近で脱塩酸されて不飽和炭化水素になる。炭化はしたがって300°C~500°C 辺で起こるが、この間の昇温速度をできるだけ小さくすることが必要であり、実験では1°C/minとした。500°C以上の温度では900°Cまで5°C/minの昇温速度を用いた。

このようにして得られた炭素吸着剤は約 700 m²/g の

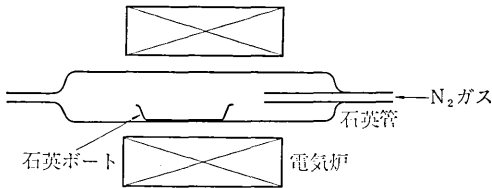


図 6 熱分解による炭素吸着剤製造装置

非常に大きい表面積を持ち、これを標準フルイを用いて $44 \mu \sim 53 \mu$ のものを集めて試料とした。

4. 炭素吸着剤の吸着剤としての性質に関する研究

4.1 装置

炭素吸着剤は図 7 の液体クロマトグラフィの装置を用い、吸着剤あるいは充填剤としての性質を検討した。炭素吸着剤は内径 5 mm、長さ 100 mm のカラムに充填し、セプタム注入器から試料を注入し、溶剤タンクの溶離液をエアバッファで脈流を取ったプランジヤー型ポンプ（協和精密 45 型）でカラムに送入する。カラムの流出液は日立 034 型多波長検出器で検出した。使用時の圧力は最高 30 kg/cm^2 位までであった。

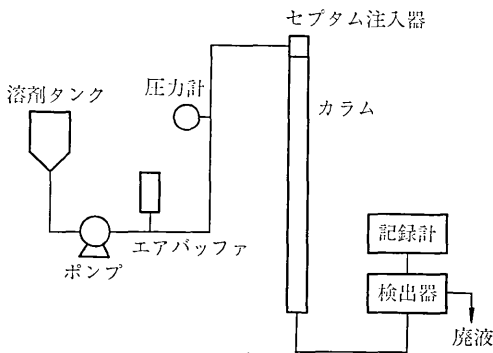


図 7 液体クロマトグラフィの装置

4.2 キャパシティ比

キャパシティ比 (k') は

$$k' = \frac{\text{カラムの固定相の試料の量}}{\text{カラムの移動相の試料の量}} \quad (1)$$

$$= \frac{C_R \cdot V_R}{C_0 \cdot V_0} \quad (2)$$

式(1),(2)で表わされる。ここに C, V はそれぞれ濃度、容積、下付きの $R, 0$ はそれぞれ固定相、移動相を示す。

一方液体クロマトグラフィでは溶離容積を V_e とすれば

$$V_e = V_0 + K_d \cdot V_R \quad (3)$$

ここに K_d は分配係数で $K_d = C_R/C_0$ である。

したがって

$$V_e = V_0 + k' \cdot V_0 \quad (4)$$

流速が一定のときは V は t (時間) でおきかえられるので式(5)が得られる。

$$k' = \frac{t_e - t_0}{t_0} \quad (5)$$

したがって k' が大のものは溶離時間が大、すなわち吸着され易いものと考えられる。

4.3 各種有機化合物の溶離挙動

表 1 は各種有機化合物の炭素吸着剤における溶離挙動を k' によって示した。 t_0 は固定相すなわち充填剤に吸着されない物質の t_e で定められるが、ここではカラム容積の 50% を V_0 としこの値から t_0 を求めた。この値は平均的な値と考えられる。また ϵ は誘電率を示した。

表 1 各種有機化合物の炭素吸着剤における溶離挙動

化合物名	ϵ	k'		
		n-ヘキサン	イソプロピルアルコール	メタノール
p-キシレン	2.27	39.76	12.23	—
ベンゼン	2.28	39.76	2.95	—
m-キシレン	2.37	37.66	11.00	—
トルエン	2.37	36.70	3.66	—
エチルベンゼン	2.41	35.66	3.66	—
o-キシレン	2.56	37.66	6.72	—
チオフェン	2.76	25.68	4.27	—
安息香酸ベンジル	4.95	35.66	—	—
ブロムベンゼン	5.40	36.70	12.23	—
クロルベンゼン	5.62	51.94	6.11	—
フルオルベンゼン	5.42	42.82	3.05	—
安息香酸メチル	6.59	39.76	13.24	—
アニリン	6.89	17.94	24.44	—
フェノール	7.78	17.94	—	13.24
m-クレゾール	11.8	19.36	1.22	—
ピリジン	12.3	35.66	3.36	—
ベンジルアルコール	13.1	18.34	3.05	—
p-クロルアニリン	13.4	36.70	3.30	—
メチルエチルケトン	18.5	4.08	1.83	2.29
アセトン	20.7	3.06	1.65	0.46
ニトロベンゼン	34.8	40.74	9.78	—

— は溶出ししないもの (30分以上)

溶離液が n-ヘキサンの場合は k' が 4 前後のもの、18 前後のもの、40 前後のもの 3 つのグループに分れた。イソプロピルアルコールは k' が 3 前後のものが大部分であった。メタノールのときはフェノール、メチルエチルケトン、アセトン以外は溶出しなかった。

4.4 炭素吸着剤への各種有機化合物の吸着性

溶離液にメタノールを用いるとほとんど大部分の有機化合物は溶出ししない。このことは炭素吸着剤を液体クロマトグラフィの充填剤としてでなく、有機化合物の除去剤として用いることが考えられる。

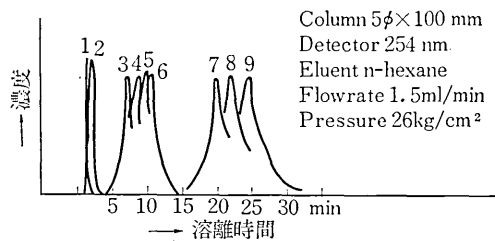
炭素吸着剤をカラムに充填し有機化合物を試料とし水を溶離液としても溶出しなかった。したがってこのように活性化処理を行わない炭素吸着剤でも水溶液あるいはメタノール溶液の場合は有機化合物の除去剤として使用することができる。この種の実験はまだ系統的に行っていないが活性炭と比較すると再生は n-ヘキサンで行ない得る特長があると考えられる。

5. 炭素吸着剤の液体クロマトグラフィーへの応用

図 7 の装置を用い、若干の分離実験を行なったので例示する。

5.1 有機化合物の群分離

図 8 に示すように n-ヘキサンを溶離液として有機化合物の群分離を行なうことができる。圧力は 26 kg/cm²、流速は 1.5 ml/min、検出は紫外 (254 nm) である。第 1 のグループ、メチルエチルケトン、アセトンは 4 分までに溶出し、第 2 のグループ、アニリン、フェノール、ベンジルアルコール、m-クレゾールは 4~15 分の間に溶出し、第 3 のグループ、ニトロベンゼン、フルオルベンゼン、クロルベンゼンは 15~30 分の間に溶出し、グループ内の分離は困難であるが、グループ間の分離は容易であった。



- | | |
|--------------|-------------|
| 1. メチルエチルケトン | 6. m-クレゾール |
| 2. アセトン | 7. ニトロベンゼン |
| 3. アニリン | 8. フルオルベンゼン |
| 4. フェノール | 9. クロルベンゼン |
| 5. ベンジルアルコール | |

図 8 炭素吸着剤による有機化合物の群分離

5.2 2,3 の有機化合物の分離

図 9 はメタノールを溶離液としてアセトンとフェノールとが分離できる。図 8 にくらべて圧力、30 kg/cm²、流速、1 ml/min を用いたこと以外は同じ条件である。アセトンは 5 分以内にフェノールは 4~20 分以内に溶出する。

図 10 は同じくメタノールを溶離液としてメチルエチルケトンとフェノールの分離を行なった。溶離条件は図 9 と同じである。メチルエチルケトンは 5 分以内に、フェノールは 4~20 分以内に溶出する。

図 8, 9, 10 で明らかなようにこれらの試料は約 30 分以内に溶出され、炭素吸着剤も条件により高速液体クロマ

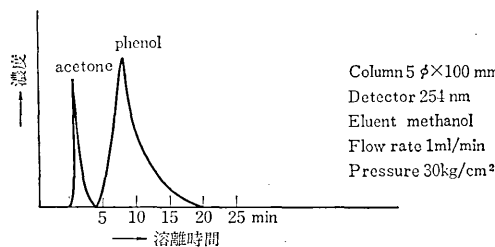


図 9 炭素吸着剤によるアセトンとフェノールの分離

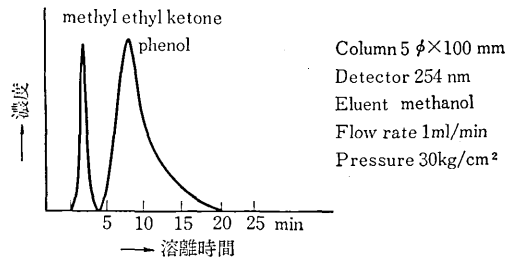


図 10 炭素吸着剤によるメチルエチルケトンとフェノールの分離

トグラフィーの充填剤として用いられることが明らかとなった。

6. 結 論

(1) 塩化ビニル樹脂 (PVC) の熱分解の挙動を示差熱分析で検討した。雰囲気中に窒素を用いても空気を用いても 280°C 辺で生じる塩化水素の脱離挙動はほぼ同じであるが、前者はその後生じた不飽和炭化水素が水素などを放出して炭化した炭素吸着剤となり、後者では 400°C 以上で燃焼反応が見られ炭化はおこらない。

(2) 塩化水素脱離温度は雰囲気が窒素、空気の場合に大差はなく昇温速度を 0 に外挿すると前者で 200°C、後者は 220°C 程度であった。

(3) 市販 PVC の熱分解過程を雰囲気を空気として検討した結果、塩化水素脱離温度と 400~600°C 辺迄は標準 PVC と同様な挙動を示すが、それ以上は添加物により異なった挙動を示した。

(4) 標準 PVC を試料として窒素気流中で 300~500°C 間の昇温速度を 1°C/min と小さくして、900°C 迄加熱し炭素吸着剤の製造を行ない、表面積の大きい製品を得た。

(5) 炭素吸着剤の吸着剤としての性質を液体クロマトグラフィーの装置を用いて検討した。キャパシティ比 (*k'*) の比較により n-ヘキサンを使用した場合に *k'* が 4 前後のもの、18 前後のもの、40 前後のもの 3 つのグループに分れた。

(6) 炭素吸着剤は有機化合物の水溶液あるいはメタノール溶液を用いると除去を行なうことができる。この吸着剤は活性炭と違って n-ヘキサンで再生できる。

(7) 炭素吸着剤を用い、n-ヘキサンを溶離液とするとアセトンなどの第 1 グループ、アニリンなどの第 2 グループ、ニトロベンゼンなどの第 3 グループの群分離が 30 分以内に可能である。

(8) 同じく炭素吸着剤を用い、メタノールを溶離液としアセトンとフェノール、メチルエチルケトンとフェノールとの完全分離が約 20 分で行ないうる。

(9) 上の 2 つの例に見るように炭素吸着剤は適当な条件を用いると高速液体クロマトグラフィーの充填剤に用いることができる。

(1974 年 8 月 19 日受理)