

## プラスチックの熱分解と再利用(1)

—ポリエチレンの熱分解について—

中村 隆 信

### 1. はじめに

プラスチックは軽くて丈夫であり、かつ、成形が容易で、さびたり腐ったりしないという化学的に安定な性質を持っている。また、比較的安価でもあるため、日常生活に欠かせないものであり、工業的製品や先端技術の発展にとっても不可欠の素材となっている。したがって、生産量も多く我が国における平成2年度のプラスチック類の生産量は原材料で1,270万トンと過去最高を記録した。その主なものはポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリスチレンで、全体の約66%を占めている。日用品・雑貨だけでも32万トンを生産しており<sup>(1)</sup>、そのほとんどがやがて使用済みのゴミとして廃棄されている。プラスチックの廃棄物は埋め立てられたり、焼却または放置されているのが現状であるが、埋めても腐らず、燃やすと焼却炉を損傷するなど処理するのに困難な点が多い。また、原料となる石油資源に乏しい我が国では、資源の有効利用と環境問題の面から、プラスチックの再資源化を考える必要があり、新学習指導要領では化学I Aで資源の再利用の重要性が指摘されている。<sup>(2)</sup>

ここではポリエチレンの熱分解による油化の簡便な実験方法と分解生成物の性質を調べる方法を紹介する。

### 2. 実験

#### 2-1 試料

日常生活で用いられているポリエチレンのうち、実験に使用しやすく、純度の高いものとして、フィルムケースのキャップ(フジフィルム製)を使用した。フィルムケースは本体がポリプロピレン、キャップが低密度ポリエチレンでできている。使用したポリエチレンは安定剤、

滑剤などの添加物が0.3%以下で、可塑剤を含まず比較的純度は高い。また、日常生活の中でよく出る廃棄物であり、写真店でまとまった数の入手が容易である。重量平均分子量は $2.6 \times 10^4$ である。

試料は試験管に入りやすいように8等分して用いた。

#### 2-2 熱特性

融解の開始温度は102℃で、ピーク温度は115℃、終了温度は118℃である。分解開始温度は400℃付近である。<sup>(3)</sup>

#### 2-3 天然ゼオライト

石油からクラッキングによりオクタン価の高いガソリンを生成したり、メタノールからガソリンを合成するのに、従来、接触触媒として合成ゼオライトが用いられているが、ここでは身近で入手しやすい長万部産の天然ゼオライトを用いた。構成鉱物はクリノプチロライトとモルデナイトであり、主要成分はケイ酸と酸化アルミニウムである。粒径は2~3mmのものを用いた。使用に当たって、触媒活性を高めるために、大気中で3時間、電気炉を用いて500℃で焼成した。<sup>(4)</sup>

#### 2-4 実験装置

スタンド、ガスバーナー、A/Dコンバーター、オペアンプ、パソコン、試験管(24mm)、熱電対(アルメルークロメル)温度計、ガラス管付きゴム栓、液体成分の受容器(フィルムケースで自作)、気体成分の受容器(フィルムケースとフリージングバッグで自作)を用いて図1のように組み立てた。フリージングバッグは「大」で約3.6ℓ、「中」で約1.25ℓの気体を収集することができる。フィルムケースとポリエチレン管(径6mm)を用い、互いに溶融させて接着する。



図1

- (1) 炎の大きさは約15cm。
- (2) ガスバーナー口から試験管までの距離は約7cm。
- (3) 試験管の角度は垂直から約23°傾けた。
- (4) ガラス管の長さ約52cm。

#### 2-5 操作方法

試験管にポリエチレン10gを入れ、ガスバーナーを用いて中火で30分間加熱した。加熱中、試料の温度及び分解の様子を観察し、30分後に加熱をやめ、室温まで温度が下がってから、液体成分及び残さの質量を測定した。発生した気体成分の体積は注射器(100ml)で測定した。次に試験管にポリエチレン10gと天然ゼオライト10gを混ぜて入れ、以下同様に加熱し、分解した液体成分及び気体成分の量を測定した。

温度は試験管内に温度センサーを入れ、出力電圧をオペアンプで増幅して、A/Dコンバーター(AD-232)でデジタル信号に変換し、RS-232Cを通してパソコンにデータを取り込みグラフ化した。

#### 2-6 温度測定装置

温度センサーにはアロメルクロメルの熱電対を用いた。この熱電対は0℃から600℃までの温度に対応して0mVから約25mV程度の出力しかないので、出力を約100倍の増幅率のオ

ンプで増幅してから、A/Dコンバーターでデジタル化して、RS-232Cインターフェースを介してパソコンに入力し、計測プログラムで数値化して自動的に記録した。

### 3. 結果及び考察

#### 3-1 熱分解生成物の量

- (1) 熱分解によって生じた液体成分と気体成分の量の例を表1に示す。

表1 熱分解による生成物の量(例)

	ポリエチレン10g	ポリエチレン10g + ゼオライト 10g
液体	6.58g	7.34g
気体	234mL	960mL
残さ	3.01g	0.69g
減少した質量	0.41g	1.48g

室温26℃ 気圧754mmHg

- (2) 加熱時間と液体成分の生成量の関係は図2のようになり、ゼオライトの添加によって液体成分の生成速度が速くなることがわかる。

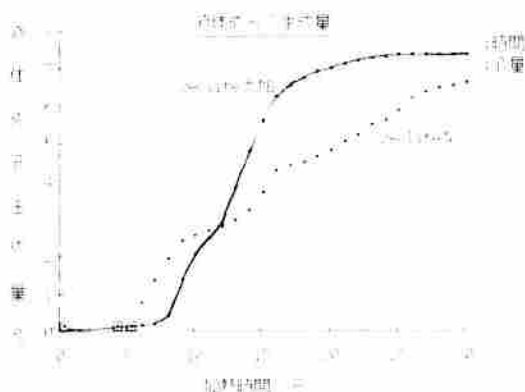


図2

- (3) 加熱時間と気体成分の生成量の関係は図3のようになり、ゼオライトの添加により気体成分の生成量が多くなることがわかる。

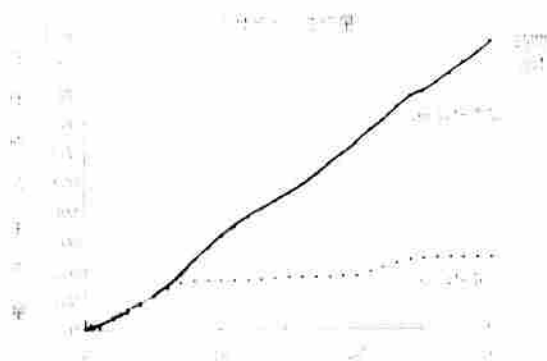


図3

(4) 液体成分は白濁しているが、温めると透明になり、冷やすとゲル状になった。その温度は表2のようになった。

表2

	ゼライトなし	ゼライト10g
透明	32℃	45℃
ゲル状	19℃	12℃

このことから、液体成分の主なものは炭素数が6~22程度の炭化水素であると推定される。また、ゼライトを添加することにより生成した液体成分の炭素数は多少多いことが推定される。

参照 炭化水素の融点、沸点

	融点(℃)	沸点(℃)
$\text{CH}_4$	-182.6	-161.7
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	-135.0	-0.5
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	-129.7	36.1
$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	44.4	—
$\text{C}_{23}\text{H}_{48}$	47.4	—

(5) 生成した気体成分の体積と減少した質量(試料の質量から液体成分の質量と残さの質量を除いたもの)から気体の状態方程式を用いて、気体成分の平均分子量を求めると表3のようになった。

表3

<p>・ゼライトなしの場合</p> <p><math>P = 754/760</math> 気圧</p> <p><math>V = 0.234</math> l</p> <p><math>W = 0.41</math> g</p> <p><math>R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{l} / \text{mol} \cdot \text{K}</math></p> <p><math>T = 299</math> K</p> <p>より平均分子量は約43になる。</p>
<p>・ゼライト10gを添加した場合</p> <p><math>P = 754/760</math> 気圧</p> <p><math>V = 0.960</math> l</p> <p><math>W = 1.48</math> g</p> <p><math>R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{l} / \text{mol} \cdot \text{K}</math></p> <p><math>T = 299</math> K</p> <p>より平均分子量は約38になる。</p>

### 3-2 分解温度に対するゼライト添加の影響

温度の上昇速度は、ゼライトを添加した方がゼライトの熱容量の分だけ遅い。また、分解する温度は、図4のようにゼライトを添加することにより、分解温度は低くなった。

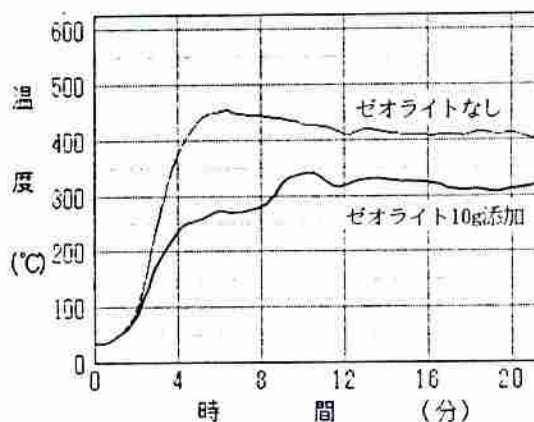


図4



### 3-3 熱分解生成物の確認

熱分解によって生成した物質の確認は、ガスクロマトグラフによって行った。

#### ・気体成分の確認

気体成分は、生成したガスをYanaco G-1001 (柳本迅速ガス分析計) で分析した。

(1) カラムはφ3mm×2mにモレキュラーシーブ5Aを充てんし、キャリアーガスはアルゴンを用いた。圧力は1.5Kg/cm<sup>2</sup>、カラム温度は37°Cである。

分析する気体はH<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>である。

(2) カラムはφ3mm×1.5mにポラバックQを充てんし、キャリアーガスにアルゴンを用いた。圧力は1.5Kg/cm<sup>2</sup>、カラム温度は37°Cである。分析する気体はC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>である。

(3) カラムはφ3mm×7mにVZ7を充てんし、キャリアーガスにヘリウムを用いた。圧力は2.0Kg/cm<sup>2</sup>、カラム温度は37°Cである。

分析する気体はC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>、n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>、i-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>、n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>である。

(4) 検出にはいずれも熱電導型検出器(TCD)を用いた。

(5) 結果は図5のとおりである。

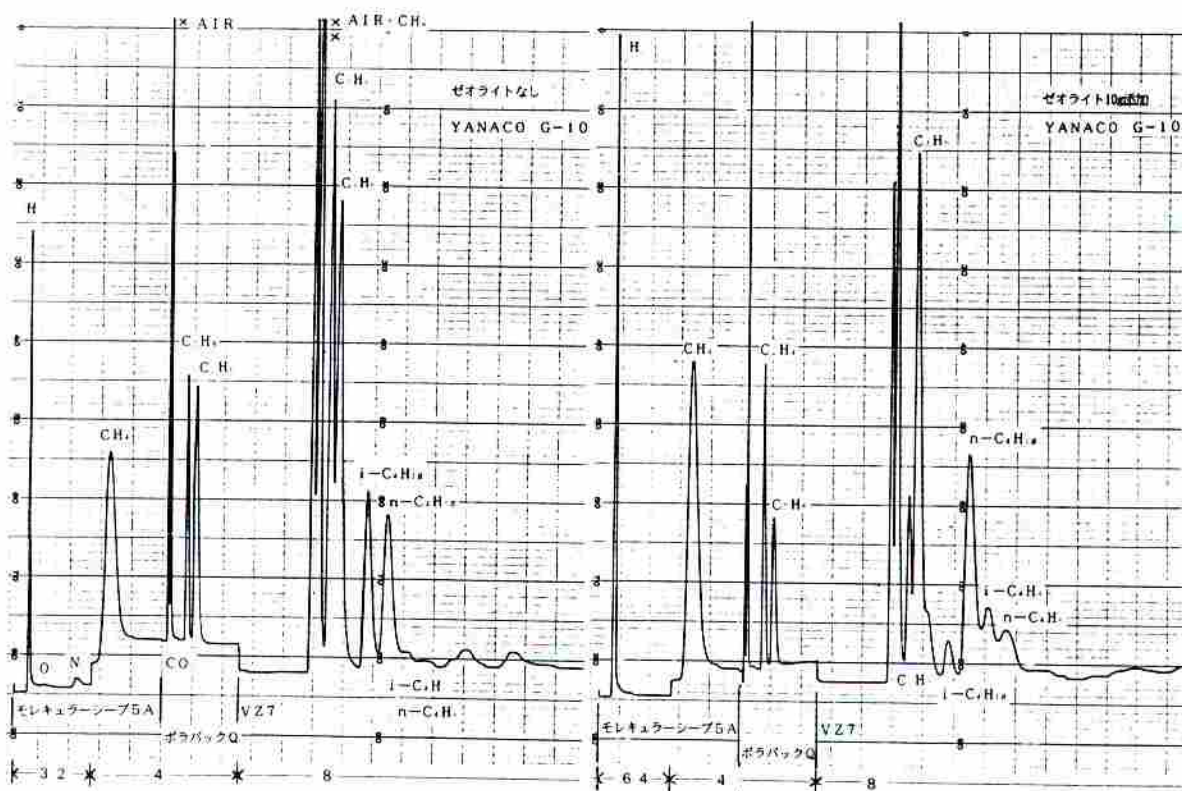


図5

(6) 気体成分には水素、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロペン、ブタン、ブテン、ペンタン、ペンテン等が含まれている。ゼオライトを添加すると、水素が多く生じる。

#### ・液体成分の確認

生成した液体は、Yanaco-G2800

により分析した。

(1) カラムはφ3mm×2mにsilicone SE-30を充てんし、試料を0.6μl注入して、昇温速度10°C/minで40°C~300°Cまで昇温した。

(2) 結果は図6のとおりである。グラフ中のピークの上の数字はノルマルパラフィンの炭素

数を示す。

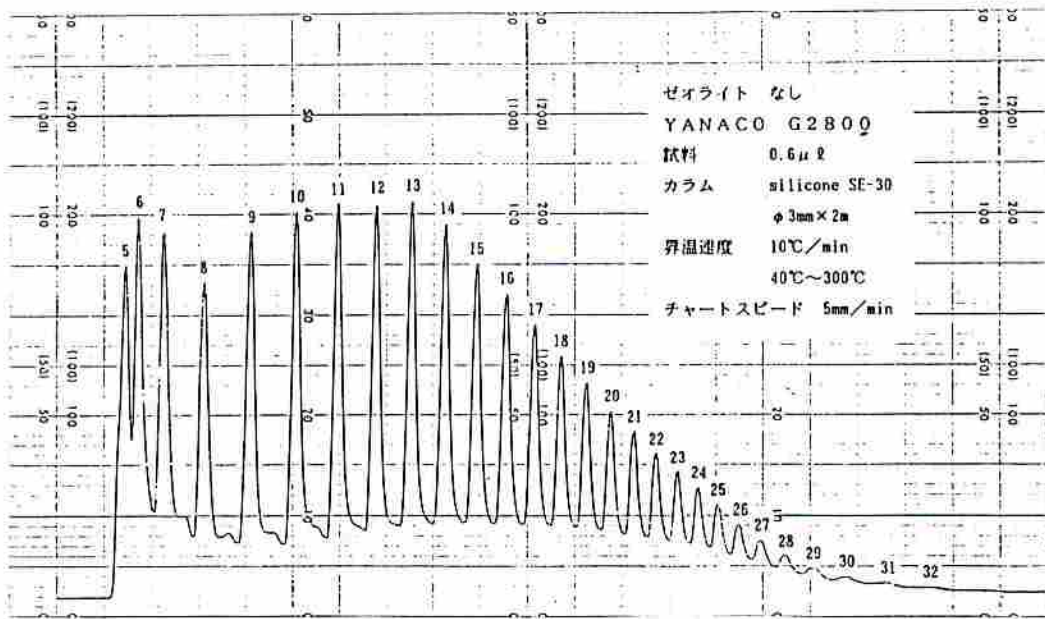


図6

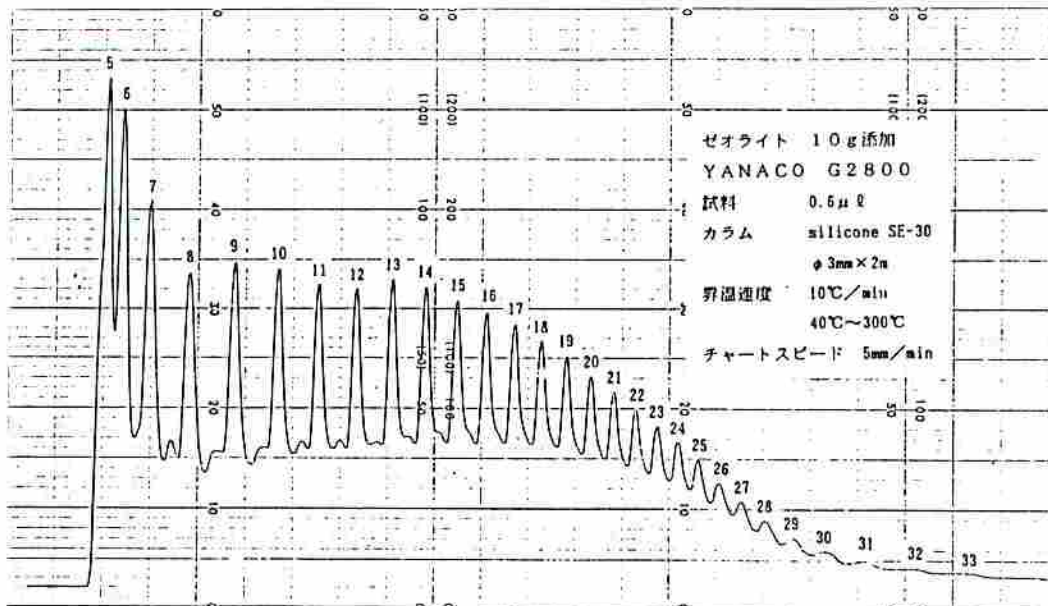


図7

(3) 液体成分としては炭素数が5～30くらいまでの炭化水素が含まれている。ゼオライトを添加すると、炭素数の少ない炭化水素が多く生じ、かつ、ノルマルパラフィン以外の炭化水素が

増える。

(4) ポリエチレンの熱分解生成物に関しては斉藤（北海道工業開発試験所）により、8.9～13.2%が気体成分としてH<sub>2</sub>及び炭素数1～5の



炭化水素になり、82.6～88.7%が液体成分として炭素数5～43の炭化水素に分解されることが報告されている。<sup>15)</sup> その際、接触触媒として天然ゼオライトを添加することにより分解速度を2～3倍に速めることができる。

- (5) ポリエチレンの熱分解は加熱する温度や還流の時間及び温度、炎が試験管に当たる位置などによっても生成物の形状や量が異なり、教材化に当たっては実験条件の設定が大切である。一般に炎を大きくすると分解速度は速くなるが、生成した液体成分は白いワックス状となる。また、温度が低いと還流時間が長くなり、分解が進んで、生成物は黄色い油状になる。

#### 4. おわりに

プラスチックの廃棄物は生産の増大に従い増える一方であるが、廃棄物の処理については十分な対策が確立していない。大部分は埋め立てているが、埋めても腐食せず、埋め立てる量にも限度がある。また、燃焼させてもポリ塩化ビニルのように塩化水素を発生して施設を腐食したりダイオキシンを発生するものもあり、ポリエチレンやポリプロピレンのように発熱量が大きく焼却炉を傷めるものもある。こうした事情を背景にプラスチックの処理方法は各自治体によって異なる。札幌市の場合、市が1年間に処理するゴミの量107万トンのうち、プラスチック類は6.3%、6.8万トンに及ぶ。そのうち、食品トレイ（発泡スチロール）や卵パック（ポリ塩化ビニル）、ゴミ袋（ポリエチレン）は燃えるゴミであり、冷凍食品容器（発泡スチロール）やポリバケツ（ポリ塩化ビニル）、プラスチック密閉容器（ポリプロピレン、ポリエチレン）は燃えないゴミとして処理され、資源の活用としては十分ではない。これらの処理には、年間135億円の費用がかかっており、ゴミ処理の効率化と資源の有効活用が期待されている。<sup>16)</sup> 特に、石油資源の乏しい我が国においては、プラスチック類の再利用は重要で、生産から廃棄に至る

までの一貫したシステムづくりとプラスチックをゴミと一緒にしないで、資源として分別収集することの必要性を教育で扱うことが大切である。

また、熱分解の効率を高める天然ゼオライトは我が国では豊富に産出し、北海道においても長万部、仁木、十勝など各地で産出しており<sup>17)</sup>、プラスチックと併せて有効利用が期待されている。

#### 主な参考文献

- 1) 日本プラスチック工業連盟(1991):「塩ビとポリマー」3月号
- 2) 文部省(1989):「高等学校学習指導要領」大蔵省印刷局.
- 3) 富士フィルム資料
- 4) 難波治彦(1988):「化学と教育」Vol136 NO.5
- 5) 斉藤喜代志(1991):「北海道工業開発試験所報告」第51号
- 6) 札幌市清掃局(1991):「さっぽろGOMIマガジン」
- 7) 那賀島彰一(1991):「全理セ」発表資料

(なかむら たかのぶ 化学研究室 研究員)