

ポリエチレンの熱分解酸化による液状物質の回収

Recovery of Liquid Products by Air Oxidation of Polyethylene in the Thermal Decomposition

下田 隆信
Takanobu SHIMODA

プラスチック廃棄物の有効利用を目的として、常圧下で流通式液相熱分解空気酸化を行い、以下の結果を得た。ポリエチレンの熱分解空気酸化の見かけの活性化エネルギーは、無触媒では3.4kcal/mol、CuOでは2.3kcal/mol、MnOでは2.3kcal/mol、PbOでは4.5kcal/molであった。ポリエチレンの製法と重合度による生成物への影響については殆ど影響は見られなかった。酸化生成物は主としてホルムアルデヒドとアセトアルデヒドであった。

For an effective utilization of plastic wastes, air oxidation of polyethylene in the thermal decomposition was carried out under atmospheric pressure by using a flow system. The results are summarized as follows:

The apparent activation energies of oxidation thermal decomposition of the polyethylene were no catalyst 3.4kcal/mol, CuO 3.0kcal/mol, MnO 2.3kcal/mol, PbO 4.5kcal/mol. The kind of sample and polymerization of polyethylene had little effect on the of liquid products.

The oxidation products were mainly form aldehyde and acetaldehyde along with various gases.

キーワード: 酸化, 分解, プラスチック, 回収, 反応条件
oxidation, decomposition, plastic, recovery, reaction condition

1. 緒言

プラスチックの熱分解は Hawkins ら¹⁾ によってかなり詳細に研究され、ポリエチレンの酸化については Winslow ら²⁾ が酸素吸収速度の結晶化度の百分率に逆比例することが報告している。Neiman ら³⁾ は酸化の影響について NMR 法を用いて研究し、劣化が進むにつれて、試料の非晶領域内での運動の強度は増加するが、一方、結晶領域では運動の強度には著しい変化はないことを見出した。これらの結果は、酸素の攻撃は

主にポリマーの非晶領域で起こることを示している。見かけの上の非結晶度は酸化中に増大することを示している。しかしこれらの研究はあくまでもポリマーの固体構造および物性上における酸化速度を追求することを目的としたもので、従って反応速度等も比較的低温であり、プラスチックの低分子を極端に引き起こしながらの酸化については、Igarashi ら⁴⁾ の定圧 PE と高圧 PE の熱重量分析と示差熱分析を用いての酸化や低酸素雰囲気での連鎖切断による酸化の研究はあるが、

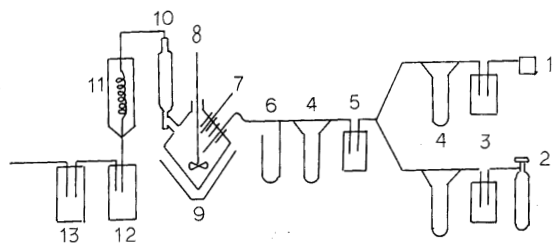
ポリマー主鎖の切断を著しく起こすような温度における酸化熱分解の報告はなく、プラスチック廃棄物の回収を目的として、PEの熱分解による含酸素化合物の生成に及ぼす反応条件について報告する。

1 試料

- a) PE: 市販のペレット状(名古屋樹脂製 S-6015)でその平均分子量(粘度法) 20×10^4 , 融点 $115 \sim 125^\circ\text{C}$, 灰分 $0.0018\text{wt}\%$ のものを使用した。
- b) 空気: エアーポンプにより, 脱湿乾燥後使用した。
- c) 窒素: 市販ボンベ入りのものを脱湿乾燥後使用した。
- d) 触媒: 金属触媒は CuO 系を主体に, 市販のものを低温乾燥器で 110°C 乾燥後使用した。

2 反応生成物の定性・定量

流通式酸化装置を Fig. 1 に示した。反応器内の生成物は反応初期ではワックス状であるが、反応開始後 2 ~ 3 時間目になると黄色のグリース状から褐色 ~ 黒褐色 ~ 黒色の粘調物へと形態が変化した。1 時間毎に約 1 g の試料を採取し、それぞれ以下の分析方法で定量した。酸化物のヒドロペルオキシド(以下 HPO と略記)は酸化生成物がキシレンに可溶のために、試料をキシレンに溶解状態でヨウ素滴定法を行い、HPO 生成量を採取試料 1 g に対する N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液の所要滴定 ml 数で表した。全酸量は試料をキシレンに溶解し、フェノールフタレイン指示薬を用い、エタノール:水(1:1)の N/100 水酸化ナトリウム溶



- 1) Air pump 2) N₂ 3) Silicagel tube
- 4) Flow meter 5) Buffer bottle 6) Manometer
- 7) Thermometer 8) Stirrer 9) Reactor
- 10) Reflux condenser 11) Condenser
- 12, 13) Cold trap

Fig. 1

Flow shoot of experimental apparatus

液で滴定し、採取試料 1g に対する所要滴定 ml 数で表した。またカルボニル化合物はキシレン溶解試料について塩酸ヒドロキシルアミン法⁵⁾で行い、採取試料 1g に対する N/100 水酸化ナトリウム溶液の所要滴定 ml 数で表した。

3.1 実験結果および考察

Fig. 2 にポリエチレン(以下 PE と略記)の DTA, TGA を示した。DTA 曲線における 90°C 付近での最初の吸収ピークは窒素中および空気中において見られることから、PE の転移および融解による相変化が起こっていることを示している。次に空気中での 180°C 付近, $320 \sim 350^\circ\text{C}$ および 390°C 付近の 3 つのピークは重量減少とあわせて考え、酸化反応によるピークを示している。特に窒素中での 320°C 付近からはじまる大きな吸熱は TGA 曲線における顕著な重量減少から分かるように、主鎖切断による熱分解反応による。以上のことから Igarashi ら⁴⁾の結果と同様に酸化分解から 3 段階を示す結果が得られた。重量減少では最初の $170 \sim 320^\circ\text{C}$, $320 \sim 350^\circ\text{C}$ までの 2 段階, $350 \sim 400^\circ\text{C}$ までの第 3 段階に分けられる。各段階における活性化エネルギーを Freeman-Carroll⁶⁾による求めた結果, 50kcal/

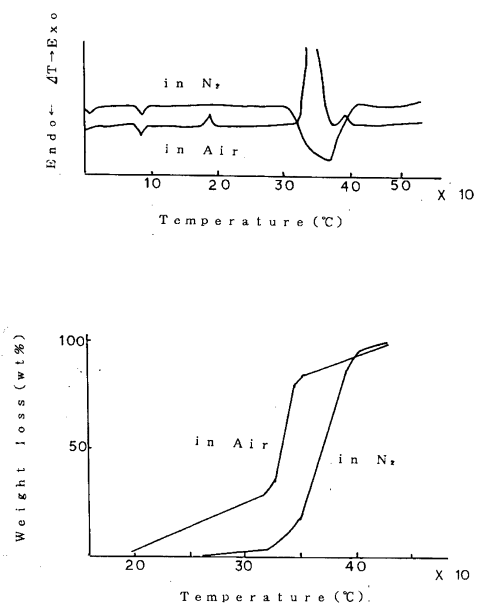


Fig. 2

Differential thermal analysis and thermogravimetric curves for polyethylene

mol, 4kcal/mol, 69kcal/molが得られた。Madorskyら⁷⁾は第3段階の値が72kcal/mol, kambe⁸⁾らは73.6kcal/molが得られた。各段階における活性化エネルギーはそれぞれ48kcal/mol, 61kcal/mol, 67kcal/molの値を得ている。しかし空気雰囲気の場合の値が得られていないので比較はできないが、本実験の場合、第2段階の値が著しく低い値が得られていないことから、この段階の点で熱分解と酸化分解とが同時に起こっていることを示していると考えられる。

3.2 誘導期の影響

Fig. 3に代表的実験例(反応時間5時間, 反応温度420°C, 流量17.2l/hr)における反応器中の液温の経時変化を示した。これによりL(1)までを誘導期L(1)からL(2)までを誘導期から定常連鎖進行期への移行期L(2)以後を定常連鎖進行期と呼ぶこととする。誘導期間中、液温が上昇してくる点が、少し異なるが、太田ら⁹⁾のもとめた誘導期に関する排出ガス中の酸素含有経時変化曲線と似ている。誘導期間中に反応温度が上昇するのは酸素吸収による過酸化物生成の反応速度が、分解速度より大きいために発熱するのが原因と考えられる。次に定常連鎖進行期への移行期にはいと温度が低下してくるのは、主に過酸化物の生成速度に対してその分解速度が増大することに伴う吸熱、水の生成蒸発によるもの、および酸化分解によ

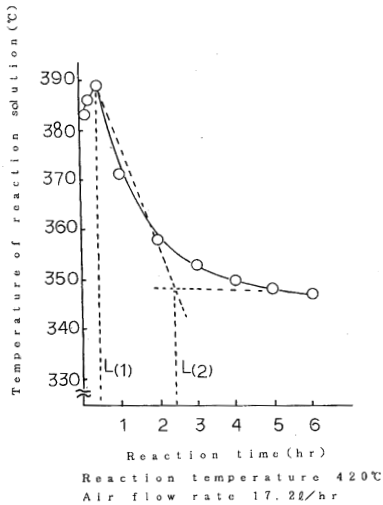


Fig. 3
Example of reaction time vs. temperature of action solution

る低分子化によるものと考えられる。Fig. 4に反応温度および空気流量の誘導期への影響を示した。反応温度380°C, 流量5.4l/hrで誘導期および各段階は明確に示していないが、反応温度上昇とともに、低分子化合

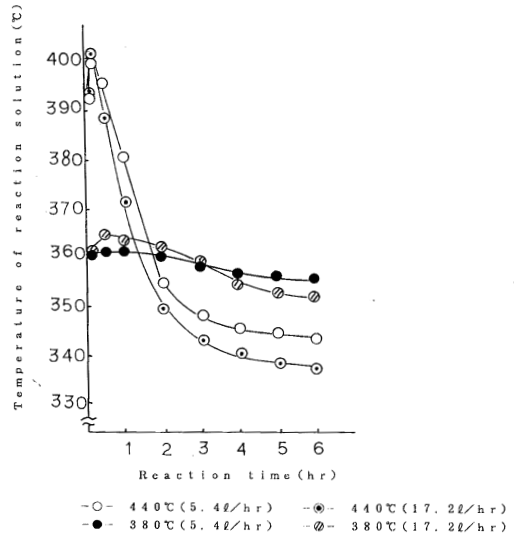


Fig. 4
Temperature of reaction vs. reaction time (Effect of air flow rate and reaction temperature on induction period)

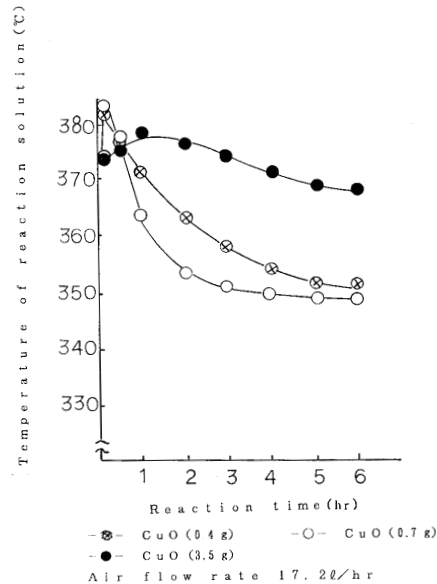


Fig. 5
Temperature of reaction vs. amount of catalyst on induction period

物における自動酸化と同様に誘導期が短くなる傾向が得られた。また440°C、流量17.2ℓ/hrでは誘導期は僅かであった。Fig. 5に触媒量の影響を示した。CuO触媒の増加とともに幾分誘導期が短くなる傾向が得られたが、添加量2wt%(対試料)と増加させると逆に長くなった。これは加々美らが¹⁰⁾、p-キシレンの酸化において考察しているように、異常濃度効果によるものではないかと考えられる。過剰のCuイオンが活性ラジカルの不活性化を行うものと考えられる。

3.3 HPOへの影響

PEの自動酸化系に微量の金属が存在すると、金属イオンの種類により、また配位子の種類により著しく変化するが、HPOの分解速度は金属イオン濃度、HPO濃度にそれぞれ一次反応であり、活性の高い金属はコバルト、マンガン、銅の順であるが、銅は第3級HPOの分解に効果があることがHansen¹¹⁾により報告されている。Fig. 6とFig. 7にHPOに対する反応時間の関係を示した。反応温度440°Cの場合、急激にHPOが最高濃度に達するが、その生成量は少なく、2時間目以後において、減少する傾向が認められた。380°Cと比較して、反応温度が高いほど最高濃度に達する時間は短くなるが、分解反応が起こりやすく、その到達量は無触媒の場合と比べて少ない。このようにHPOの濃度が触媒濃度に逆比例することは触媒作用が、HPO

の分解にあることを示すものであり、生成したHPOが直ちに2次生成物を生成しつつ分解するものと考えられる。金属酸化物と金属塩とを比較した場合、金属塩触媒の方が金属イオン化能が大きいため、HPOの分解活性があらわれたとMadorsky⁷⁾らが報告している。高分子と低分子の自動酸化を比較した場合の大きな相違点はラジカルの動き易さであり、連鎖開始反応に対して溶液の粘性が非常に大きく影響を与えることがTraylor¹²⁾により報告されている。過酸化物の分解によって生成したラジカルが、かごの外に出て有効に作用する効率が、粘性の高い溶液ほど低くなり、したがって、再結合して不活性物質に転化する割合が高くなることが示されている。連鎖は主としてかごから出た僅かなラジカルによって続けられる。Denisov¹³⁾はiso-PPのHPOの熱分解を行った場合、ラジカルの生成効率が2~4%に過ぎないと報告している。またNikiら¹⁴⁾は過シュウ酸t-ブチルを開始剤としてata-PPの自動酸化を行ったが、かごの外に出て連鎖を開始するラジカルは数%に過ぎないと報告している。その結果、触媒によりHPOの分解速度とカルボニル化合物の生成速度が上昇するにもかかわらず、PEの酸化速度が触媒によってあまり変化しないと考えられる。このように、高分子によりラジカルのかごの外への移動が抑制されるが、連鎖成長反応においても、高分子ラジカルが他の分子と反応する過程はかなり制限

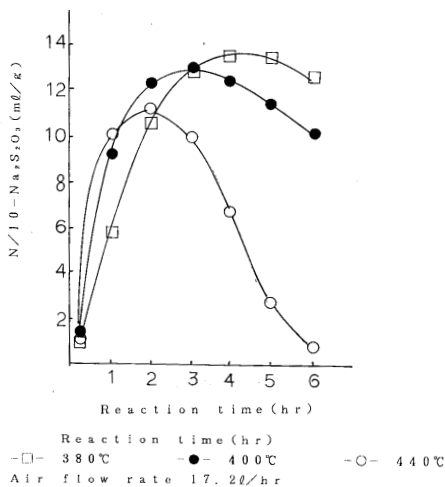


Fig. 6
Effect of reaction time on formation of HPO

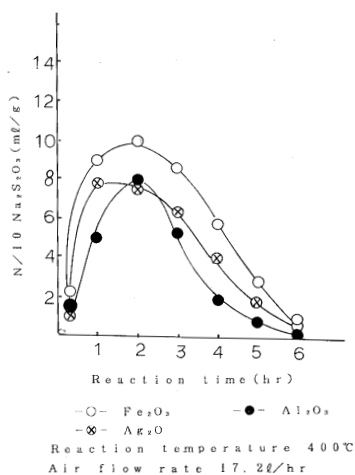


Fig. 7
Effect of reaction time on formation of HPO

を受ける。かご効果によるラジカルとポリマー分子との反応に対しても影響を示すと考えられる。

3.4 酸化生成物

Fig. 8 と Fig. 9 に反応時間毎の触媒の酸化生成物への影響を示した。カルボニル化合物は HPO の生成と同時に急激に生成され、また全酸についても同様な

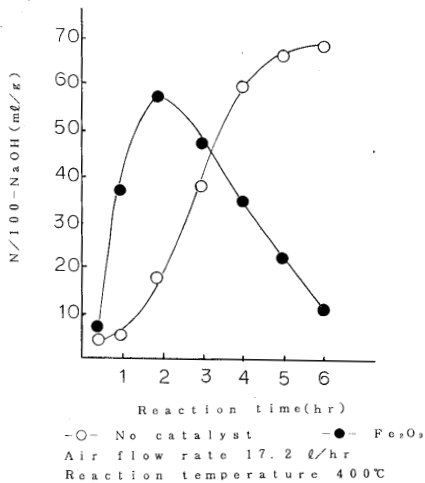


Fig. 8
Effect of reaction time vs. formation of carbonyl compounds

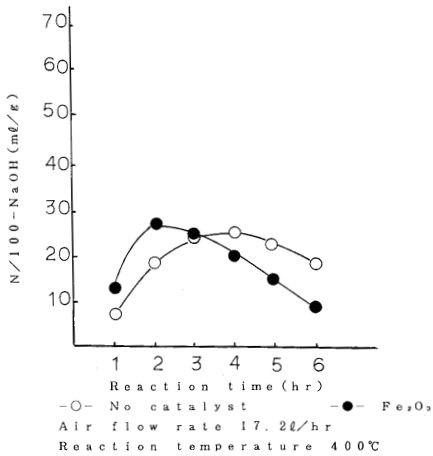


Fig. 9
Effect of reaction time vs. formation of total acid

結果が得られた。しかし全酸がカルボニル化合物と比べて著しく少ないことから、①酸化反応がカルボニル化合物の生成段階で停止してしまい、それ以上酸化が進行しにくい状態になった。②反応温度が高いために生成した酸が HPO の分解から生成するアルコールと生成して、エステル化した。③反応温度が高いために生成した酸が分解して、脱炭酸および脱水し、酸の生成が少なくなったかのいずれかであると考えられる。排ガス中の CO₂ 生成量が反応時間とともに幾分増加していることなどから、①②③の反応が相互に作用し合っ

3.5 酸素吸収量および見かけの活性化エネルギー

Fig.10は各反応温度における反応時間中の酸素最大吸収量と空気流量との関係を示した。各反応温度とも9.3l/hr以下の流量では酸素最大吸収量に対して1次、それ以上の流量ではゼロ次であった。このことは一定空気流量、一定反応温度および一定反応時間において溶融 PE の酸化反応が、それ以上どんな条件を変化させても進行しなくなることを示している。PE の熱分解空気酸化に対する見かけの活性化エネルギーを Fig.11に示した。各反応温度の酸素吸収速度を温度の逆数プロットするといずれの場合もほぼ直線関係が得られ、この結果 PE の酸化に及ぼす見かけの活性化エネルギーは無触媒では3.4kcal/mol, CuO 3.0kcal/mol,

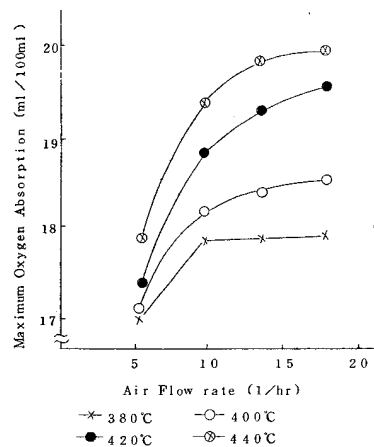


Fig. 10
Relation between Air Flow rate and Maximum Oxygen Absorption

MnO 3.9kcal/mol, PbO 4.5kcal/mol と変化なく, 温度依存性および各触媒の接触効果があまり効果が認められなかった. このことから PE の空気酸化では, 触媒の存在は酸化誘導期の短縮効果や HPO の分解効果は認められたが, 定常状態での酸化反応速度にはあまり影響はないように考えられる.

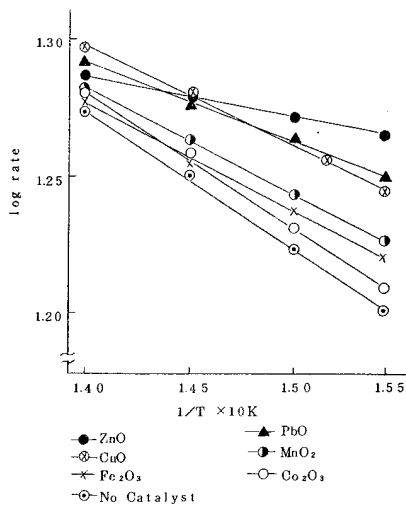


Fig. 11
Arrhenius Plots of log rate vs. $1/T$

3.6 凝縮液の分析

無触媒, 反応温度 400°C , 空気流量 17.2 l/hr の条件で7時間酸化し, 排出ガスとともに流出した低分子量生成物を 10 ml 補集した. この溶液中に含有される成分をガスクロマトグラフィーにより検討した結果は Fig.12(A) のように大小20ほどの種類のピークが認められた. また排出ガスを冷却し, その溶液に2.4-ジニトロフェニルヒドラジンの 2 N 塩酸水溶液を加えると多量の黄色の沈殿物が生成した. これはホルムアルデヒドの2.4-ジニトロフェニルヒドラジンとアセトアルデヒドの2.4-ジニトロフェニルヒドラジンの混合物と考えられる. ガス生成物の炭化水素成分のガスクロマトグラムを Fig.12(B) に示した. ガス組成は反応条件に多少の増減が認められたが, 主生成物は CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 で微量に C_4H_{10} が存在し, その他に $1\text{-C}_4\text{H}_8$ と思われるのが確認された. Fig.12(C) に分離水層のガスクロマトグラムを示した. 水が主で, その他にメ

タノール, ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドが少量確認された. PE の酸化において, 主酸化生成物として二酸化炭素, 一酸化炭素, 水, ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド, アセトン, 蟻酸および酢酸が認められているが¹⁵⁾, 本研究のような高い温度での熱分解空気酸化においては, 更にオレフィン, プロピオンアルデヒドおよびメチルエチルケトンの生成が認められた. Fig.13に酸化生成物の各組成について定量したものを示した. 反応温度とともにケトン, アルデヒドおよびアルコール類は減少したが, 逆にオレフィン類は増加する傾向を示した. これは高温になるほど PE 主鎖が切断されやすいために, 熱分解液化が同時に進行していると考えられる.

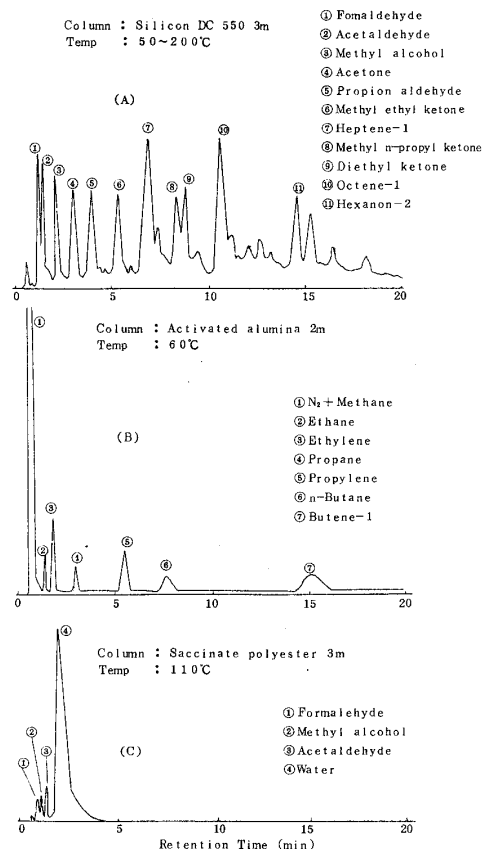


Fig. 12
Gas chromatograms of Oxidation Products of PE in Liquid phase under Normal Pressure

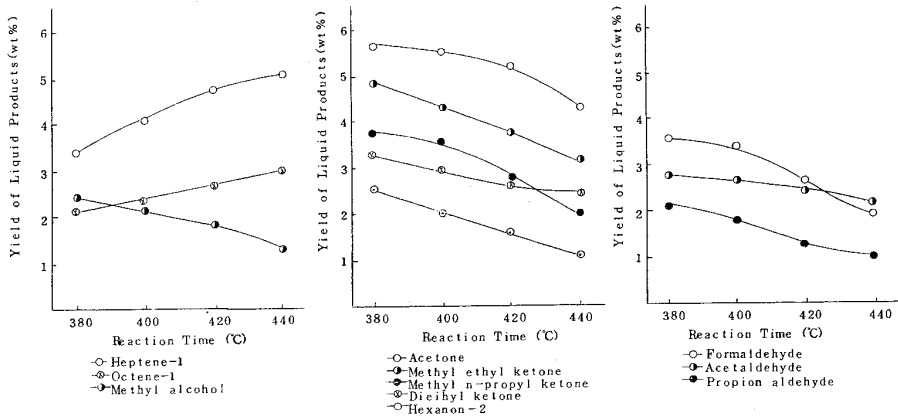


Fig. 13
Relation between Yield of Liquid Products and Reaction Temperature

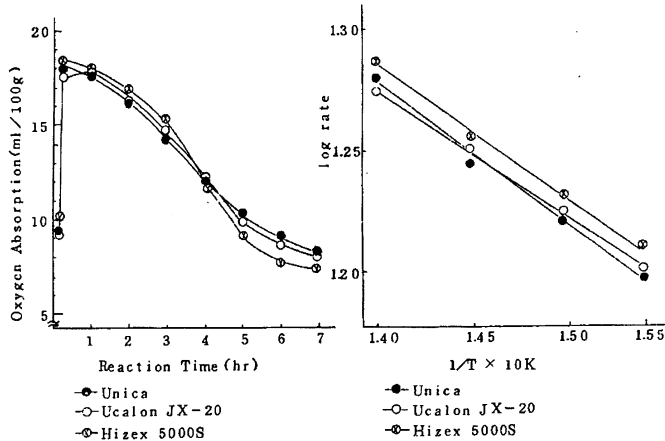


Fig. 14 (A)
Relation between average molecular weight and oxygen absorption

Fig. 14
Arrhenius plots of log rate vs. $1/T$

3.7 試料 PE 重合度および製法による影響

ポリマーの酸化速度におよぼす重合度の影響については、分子量が大きいものほど安定であるという報告もあるが¹⁶⁾、他方分子量には依存しないという報告もある¹⁷⁾。Fig.14に酸素吸収量、Fig.14(A)に見かけの活性化エネルギーを示した。図より明らかに反応温度が高いためか影響は殆ど認められなかった。

3.8 IR スペクトル

反応開始直後における生成物 Fig.15(A) では725 cm^{-1} 付近に現れる $-\text{CH}_2$ の炭素骨格振動の吸収が強く出て

いることから、この時点では PE 主鎖はあまり切断されていないことを示している。次に反応時間 (B) の経過とともに725 cm^{-1} の吸収は小さくなり、1730 cm^{-1} 付近に現れる HPO の二次分解生成物であるカルボニル基に基づく吸収特性が強く出ている。この吸収は1720 cm^{-1} のアルデヒド型カルボニルから1715 cm^{-1} のケトン型カルボニルへと移行していくことが知られている。カルボニル基の吸収は反応時間3時間目をピークとして減少する傾向を示した。また (C) ではカルボニル基の吸収の他に3610 cm^{-1} 付近にアルコールの生成を示す、 $-\text{OH}$ 基の特性吸収が認められた。

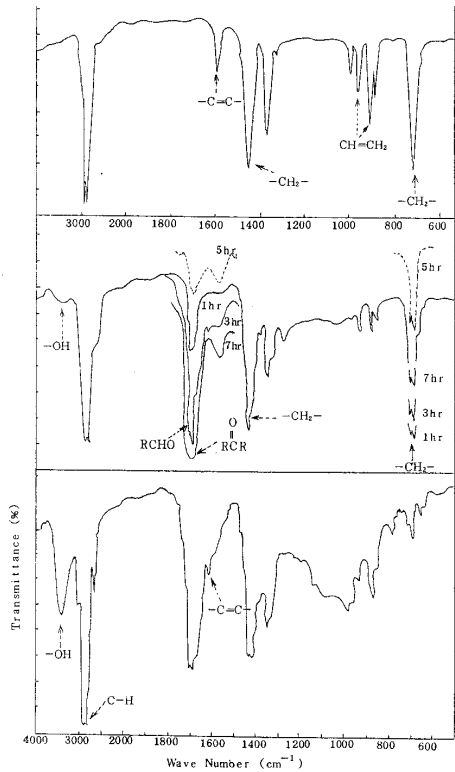
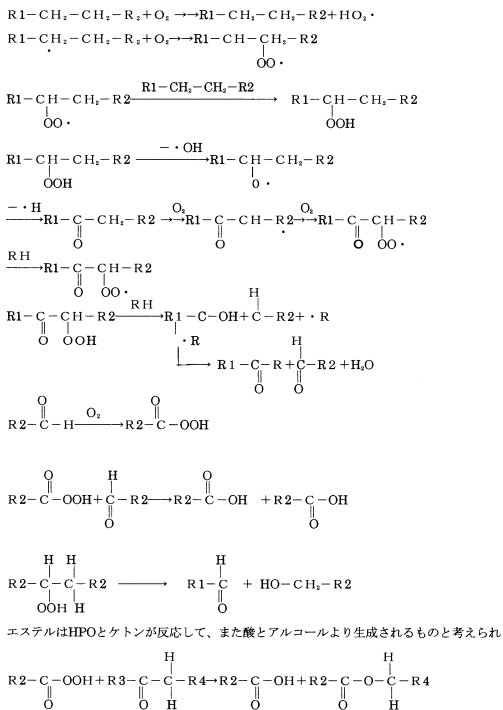


Fig. 15
IR Spectra of Oxidation Products of PE in
Liquid Phase under Normal Pressure



4. 酸化反応機構

PEの酸化反応機構についてはLungo¹⁸⁾やHawkinsら¹⁾に報告されているが、一般にn-パラフィンの自動酸化と同様に進行するものと考えられ、Fig.16にラジカル機構で説明され、その反応を示した。すなわち自己触媒的に初期に誘導期が存在し、酸化速度は徐々に増加し、酸化生成物の一次生成物であるHPOが生成する。これが熱または金属イオンにより分解し、連鎖は主として、ポリマーのかご効果により、かごの外に出た僅かなラジカルによって進行する。さらに一次生成物の二次酸化、三次酸化と複雑な反応が起こるものと考えられる。

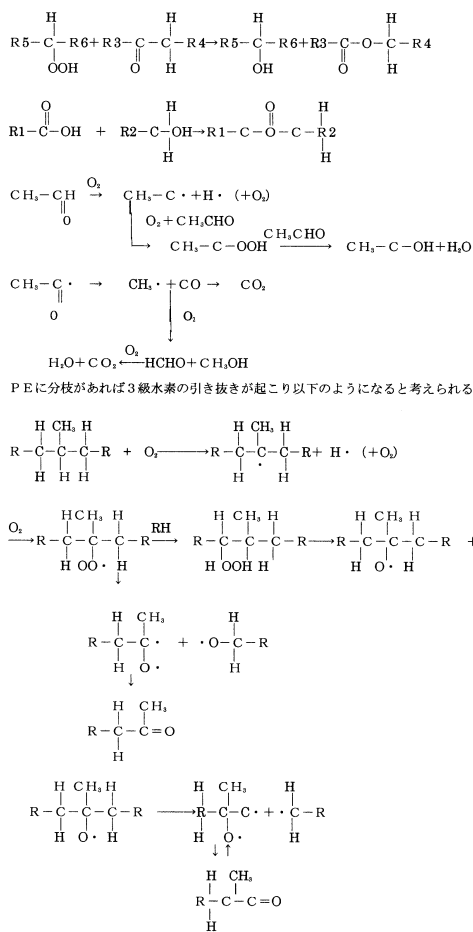


Fig. 16
Mechanism for airoxidation polyethylene
under normal pressure

5. 総括

市販のPEを高い温度で常圧熱分解液相空気酸化を行った結果、誘導期への影響は反応温度と空気流量とともに短縮した。触媒の作用は誘導期の短縮効果やHPOの分解効果は認められたが、定常状態での酸化速度にはあまり影響はなかった。これはラジカルのご効果による高分子化合物の酸化における特異反応であると考えられる。

文献

- 1)Hawkis W, Structure and Activity of Catalyst for Oxidation of Ethylbenzene, JPolySci, 41, 355-341(1961).
- 2)Winslow F, Atmospher oxidation and Antioxidation of polyethylene, Chem Ind (London), 533-538(1963).
- 3)Niman MR, Autooxidation of Hydrocarbon and Polyolefin, J Poly Sci, A-1, 331-338(1981).
- 4)Igarashi K, Kambe H, Liquid phase Oxidation of Hydrocarbon under pressure, Bull Chem Soc, 37, 176-181(1968).
- 5)有機ハンドブック 115(1984).
- 6)Freeman ES, Effect of Various Reaction Condition on the Catalytic Steam Reforming of Heavier oil as Kerosene, J Phys Chem,62, 394-398(1968).
- 7)Madorsky SL, Thermal Degradation of Organic polymer, Inter Science Publisher NY.
- 8)Kambe H, Burning Behaviour of Residual oil, J Appl Poly Sci, 20, 745-752(1989).
- 9)太田手塚, 都市ゴミにおけるプラスチック廃棄物の処理, 工化誌, 57-9, 641-649(1971).
- 10)加々美, 質量分析による高分子物質の熱分析に関する研究(その1), 有合化誌, 20-3, 298-304(1989).
- 11)Hansen RH, Conversion of Inderstrial Wastes to Useful Raw Matrials, J Poly Sci,A-2,587-592(1987).
- 12)Trylor TC, Hiatt R,Thermal Degradation of Organic polymer, J Amer Chem Soc, 87, 378-383(1985).
- 13)Devisov ET, Zolotova NV, Atmospher oxidation and Antioxidation of Hydrocarbon, J Poly Soc., A-1,91-98(1971).
- 14)Niki E, Kamiy Y, Oxidation of Hydrocarbon and Polymer, Inter Confrence Polymer, June, 151-158(1981).
- 15)Matveeva E, N et al, Recovery of Ethylbenzene by Hydrocracking of Polystyrene Form Waste, J Chem Soc, 78, 104-109(1978).
- 16)Bateman L, Burning Behaviour of Residual oil, Jchem Soc, 454-453(1972).
- 17)Rugg FM, Smith I, Bacon Rc, Liquid phase oxidation of Polyethylene under pressure, JPolym Sci, 8, 534-530(1974).
- 18)Luongo, JP Converting Polyethylene Waste into Gasoline and Kerosine, J Poly Soc, 42, 139-144(1960).

