

## ハイドロタルサイトによるプラスチック油化

～南の島からゴミの島をなくせ!!～

東京都立多摩科学技術高等学校

科学技術科 ET 領域 鈴木 桃佳・寺側 菜々・内山 優音

指導教諭 森田 直之

### 1. はじめに

プラスチックは化成品として様々な製品として利用される。使用後には大量の廃棄物を生成する。廃プラスチックのリサイクルには、サーマルリサイクル、ケミカルリサイクル、マテリアルリサイクルが行われているが、製品に添加される難燃材の回収はリサイクル技術の普及において重要な課題である。様々な廃プラスチックのリサイクルの中でも、原料に戻すリサイクルである熱分解は有効である。しかし、生成される油にハロゲン化合物が含まれてしまうことは、環境を保護する観点から、回収することが望ましい。

課題研究の授業で地上の楽園と呼ばれているモルディブにゴミが運ばれる島(ティラフシ島)があることを知った。そのことがきっかけになり、私たちは本研究の取組を開始した。

### 2. 熱分解による油化

熱分解により、プラスチックは、生成油、ガス及び残留炭素に変化する。これまで、熱分解を行う上で、ハロゲン化合物、特に難燃材として添加されている臭素化合物の回収について取り組んできた。最初は多孔質である活性炭が吸着するのではないかと仮説を立て、熱分解を試みたが、臭素化合物を回収することは出来なかった。私たちは、これまで多孔質の物質に臭素

化合物を回収させて残渣として臭素化合物を回収することを考えてきた。そこで、陰イオンである臭素を引きつけることを仮説として、陰イオンを吸着する特性を持つハイドロタルサイトを用いて熱分解を行い、臭素化合物の回収を行った。

### 3. 実験方法

#### A. 実験試料

試薬は、20 gのポリスチレン (PS) に2 gのテトラプロモビスフェノール A (TBBA) を混合したものを臭素含有プラスチック樹脂の模擬試料 (BR-PS) として用いた。本研究では、添加物として合成ハイドロタルサイトを用い、比較として、海砂、モレキュラシープス 4A、モレキュラシープス 13X を用いた。実験条件を表 1 に示す。

#### B. 実験方法

本研究で用いた実験装置は、図 1 に示す。ガラス反応器に約 22 g の BR-PS を入れ、60 分間で反応器から酸素を除去するため、窒素置換を

I	ポリスチレン (PS) + テトラプロモビスフェノール A (TBBA)
II	PS + TBBA + 海砂
III	PS + TBBA + モレキュラシープス 4A
IV	PS + TBBA + モレキュラシープス 13X
V	PS + TBBA + ハイドロタルサイト

表 1 本研究で用いた添加条件

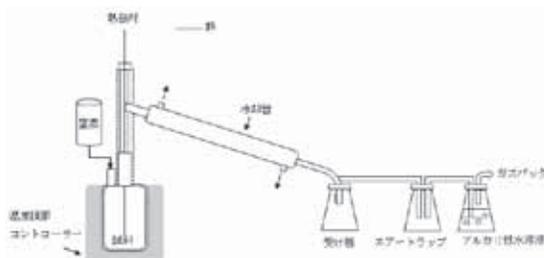


図1 実験装置図

行った。添加物を用いる際は、20 gの添加物をBR-PSに混合し、混合物として反応器に入れた。50 mL/分の流量で窒素ガスを流した。窒素置換後、窒素ガスを停止し、熱分解実験を行った。ガラス反応器の試料部分を分解温度として測定した。熱分解温度を400℃として、5℃/分で400℃まで上昇させた。冷却管を通過したガスは凝縮されて生成油となり回収容器で回収した。非凝縮性ガスは、アルカリ性水溶液のバブリングを介してガスパックに集めた。熱分解後、反応器に残渣が残った。実験終了後、熱分解生成物（油、ガス、残渣）の分析を行った。その後、EDXにより表面にある臭素化合物を質量%で示した。ガス成分について、ガス化した臭素化合物を回収するためアルカリ性水溶液でバブリングした。また、アルカリ性水溶液を通過した生成ガスをガスパックで回収して分析した。

C. 分析

生成油をガスクロマトグラフィー質量分析装置（GC/MS）により得られたピークを比較することによって分析した。主な化合物は、GC/MSスペクトルライブラリにより同定した。キャリアガスとして使用純粋ヘリウムで、Rtx-624カラム（1.8 μmの膜厚60ミリメートル×内径0.32ミリメートル）、島津GC-MS-QP2010 ultrで分析した。分析は、5℃/分の速度で230℃まで上昇させた30分間40℃の温度で行った。また、バブリングしたアルカリ性水溶液は10倍希釈し、イオンクロマトグラフィー（IC）によって定性分析を行った。Shim-pack

	生成物 (wt.%)		
	生成油	残渣	発生ガス
I	71.0	28.8	0.2
II	54.1	45.2	0.7
III	68.6	31.4	0.0
IV	70.9	29.1	0.0
V	83.9	15.0	1.1

表2 添加物による生成物の収率

カラム（150 L×4.6）、検出器 CDD-10 Asp, HPLC 島津 IC システムで分析した。

## 4. 結果と考察

### A. 生成油物質収支

表2に示した通り、生成油の収率は、条件IIを除き油が70%前後、残留物が25%前後となった。条件IIは海砂を入れて熱分解を行っているが、この収率が低いのは海砂を入れることによって粒子が熱分解に及ぼす影響が少ないことを示している。熱分解によってガスも発生しているが、その容積はすべての試料で1L以下であり、収量としては0.6%程度であった。

### B. 生成油のGC-MS

生成油の成分はGC/MSによって同定した結果を表3 (p. 31) に示す。表3の結果から、生成油にV以外からは臭素化合物を検出したが、Vは臭素化合物を検出しなかった。IとIIIは高い分子量の分解物を含むが、II、IV、Vは分解がより進んでおり、分解能が高いことがわかる。IIIとIVはモレキュラシーブスを用いているが、IIIがモレキュラシーブス4Aであり、IVがモレキュラシーブス13Xである。モレキュラシーブスの触媒効果は13Xの方が高いことは既知であり、13Xでは、より分解が進んだものといえる。

### C. 残渣の臭素化合物

各条件で分解によって得られた残渣中の臭素含有量を図2 (p. 31) に示す。I、IIでは2.58%、0.49%の臭素化合物が検出され、残渣にはほとんど臭素が残らないが、III及びIVはモレキュ

検出物質	分子式	条件				
		I	II	III	IV	V
3-メチルペンタン	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	nd	○	○	○	○
3-メチル-2-ペンテン	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	○	○	○	○	○
2,3-ジメチルブテン	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	○	○	nd	○	nd
4-メチル-1,3-ペンタジエン	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	nd	nd	nd	nd	○
2-ブロモ-2-メチルプロパン	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	○	○	○	○	nd
3,4-ジメチル-2-ペンテン	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	nd	○	○	○	○
1-メチルシクロペンテン	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	○	○	○	○	○
3-ヘプテン	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	nd	○	○	○	○
3-メチルヘキサン	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	○	○	○	○	○
ベンゼン	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	○	○	○	○	○
1-ヘプテン	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	○	nd	○	nd	nd
ヘプタン	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	○	nd	○	nd	nd
3-メチル-2-ヘキセン	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	○	nd	○	nd	nd
4-メチル-2-ヘキセン	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	○	nd	○	nd	nd
2-ヘプテン	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	○	nd	○	nd	nd
メチルシクロヘキサン	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	○	nd	○	nd	nd
エチルシクロペンタン	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	○	nd	○	nd	nd
2-メチルヘプタン	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	○	nd	○	nd	nd
3-プロモペンタン	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Br	○	nd	○	nd	nd
1-メチルシクロヘキセン	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	○	nd	○	nd	nd
2-メチル-1-ヘプテン	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	○	nd	○	nd	nd
トルエン	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	○	nd	○	nd	nd

nd: not detected

表3 生成油のGC/MS分析における検出物質

ラシーブスの添加により、35 - 45 % 残渣中に残ることがわかった。さらに、Vではハイドロタルサイトの添加により、残渣中の臭素化合物の含有量が約90%と高い値を示した。以上のことより、ハイドロタルサイトにより残渣中に臭素が捕獲され、生成油中に臭素化合物が含まれないと考えられる。

実験前後において試料をX線回析(Bruker D2 PHASER)で構造変化を観察した。図3より熱分解によりハイドロタルサイトの構造は変化しており、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に変化している。また臭素化合物のピーク値を示しており、残渣に臭

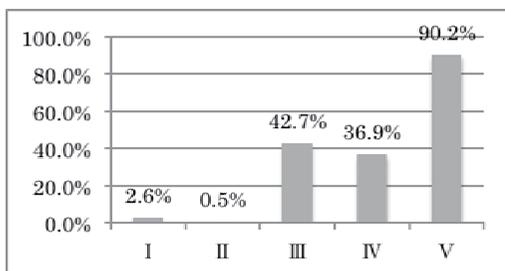


図2 残渣に含まれる臭素化合物の含有量

素化合物があることを示している。

図4(p. 32)に試料の実験前後のSEM画像(日立ハイテク TM 3030)を示す。実験前の試料は平滑な表面をしているが、実験後は集合体に変化していることが観察出来る。

#### D. ガス成分

各条件における発生ガス中の臭素量を表4に、

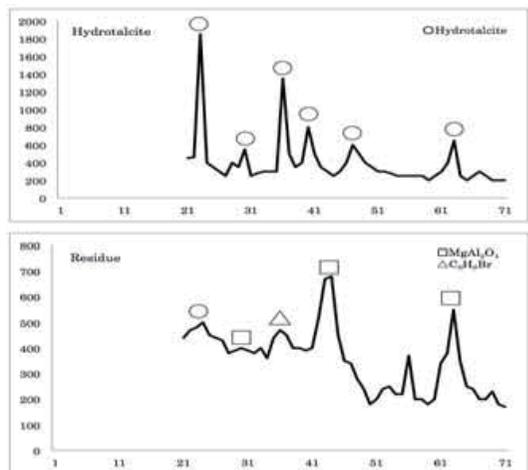


図3 条件Vの実験前後のX線回析パターン

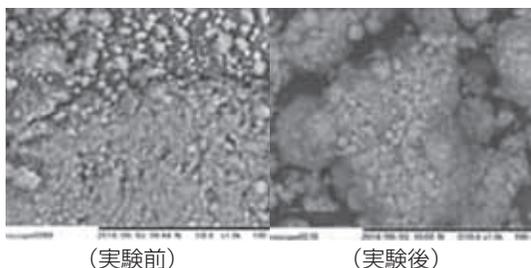


図4 実験前後のIのSEM画像

発生ガス中のCO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>量を表5に示す。20gのTBBAに含まれるBrは1843mgであり、発生したガス中のBrは1/1000以下であり、すべての条件においてガス中に臭素は含まれず、大部分は生成油と残渣に分配されることがわかった。

また、表5から試料に添加物がない場合は高分子量のガスを生成するが、添加物がある場合はガスを生成しないことがわかった。

## 5. 結論

本研究では、ハイドロタルサイトを用いて臭素系プラスチックの熱分解により得られる生成油中の臭素化合物を減少させる方法を検討した。その結果、臭素化難燃材を含有するPS樹脂は、ハイドロタルサイトを添加して熱分解することで、生成油に臭素化合物を含有しない油を得ることが出来た。無添加の場合やモレキュラシーブス添加の場合、ハイドロタルサイトと比べて生成油の収率に違いはなかったが、臭素化合物が生成油に含有した。ハイドロタルサイトが最も残渣に臭素が濃縮しており、そのため臭素が含有しない生成油を得ることができると考えられる。

質量 (mg)

I	0.3
II	0.0
III	0.7
IV	0.9
V	0.4

表4 発生ガス中の臭素量

	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
I	nd	nd	37.57%	52.97%
II	nd	nd	nd	nd
III	nd	nd	nd	nd
IV	nd	nd	nd	nd
V	0.18%	nd	nd	nd

nd: not detected

表5 ガス中のCO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>量

## 6. 今後へ向けて

本研究ではポリスチレンを試料として実験を行ったが、実際の廃棄物には様々なプラスチックが含まれている。そのため、主要なプラスチックについて同様の実験を行い、同様に臭素量を減少させることが可能であることを示した上で、混合プラスチックの油化を行っていきたい。

[補足]

本研究は2014 3rd International Conference on Chemical Science and Engineering (ICCSE 2014) において発表した“Reduction in Content of Bromine Compounds in the Product Oil of Pyrolysis using Synthetic Hydrotalcite”に加筆・修正を加えたものである。

工業教育資料 通巻第 362 号

(7月号) 定価 216 円 (本体 200 円)

2015 年 7 月 5 日 印刷

2015 年 7 月 10 日 発行

印刷所 株式会社インフォレスト

© 編集発行 実教出版株式会社

代表者 戸塚雄式

〒102 東京都千代田区五番町 5 番地

- 8377 電話 03-3238-7777

<http://www.jikkyo.co.jp/>