

プラスチックの熱分解による油化と再利用

2年3組 中里 友則 2年3組 兵頭 史哉
 2年4組 大氣 慧士 2年4組 上甲 貴之
 指導者 重松 聖二

1 課題設定の理由

プラスチックは軽量で成形が容易で丈夫な物質として我々の生活に欠かせないものとなっている。日本における廃プラスチック総排出量（2014）である926万tの内訳は、**図1**のように、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンの順である。**表1**に各プラスチックの特徴を示したが、その廃棄方法は自治体により異なっている。プラスチックのリサイクル方法はマテリアルリサイクル、サーマルリサイクル、ケミカルリサイクルがあるが、私たちは廃プラスチックを化学的に分解することで製品原料として再利用するケミカルリサイクルについて興味を持った。

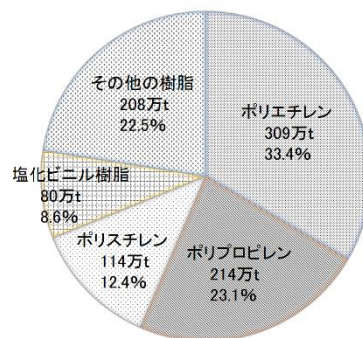


図1 廃プラスチックの内訳

表1 プラスチックの特徴

| | ポリスチレン PS | ポリエチレン PE | | ポリプロピレン PP |
|----|--------------|--------------|-----------------|-------------------|
| | | 低密度 LDPE | 高密度 HDPE | |
| 比重 | 1.04~1.09 | 0.91~0.92 | 0.94~0.965 | 0.90~0.91 |
| 用途 | 食品のトレー など | レジ袋など | フィルムケー ス本体など | PETボトルの キャップなど |

中村（1992）は、ポリエチレンの熱分解は温度や触媒などの条件によって、得られる分解物の成分や生成量が異なること、分解に使う触媒は天然ゼオライトが良いが、地域によっては入手が困難であることを報告している。

そこで、触媒を工夫して、プラスチックの熱分解で生成する分解生成物の油化を試み、燃料として再利用する研究を行うことにした。

2 仮説

触媒としてホームセンターなどで容易に手に入る人工ゼオライトを用いて熱分解すると、人工ゼオライトの構造にプラスチックの分子の一部が入って結合が切断され、分解生成物が油として生成し、燃料として再利用することができると考えた。

3 実験・研究の方法

ゼオライトの主成分は SiO_2 で、**図2**のように SiO_4 の四面体の頂点のOが互いに共有されて3次元に伸びた構造を持ち、Siの一部がAlに置換された構造になっている。一般的なゼオライトは**図3**のような規則的な管状細孔と空洞を有する骨格構造を持っており、細孔による分子ふるい効果に加え、イオン交換能、触媒能、吸着能などの特性があることが知られている。

中村（1992）は北海道産の天然ゼオライトを使用していたが、愛媛県では入手が困難である。そこで、本実験では、ホームセンターで販売されている**図4**のメダカ水槽用の人工ゼオライトを触媒として用いることにした。

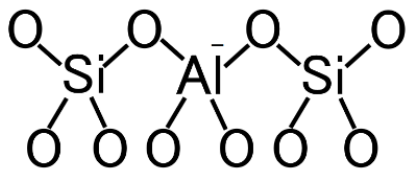


図2 ゼオライトの化学構造

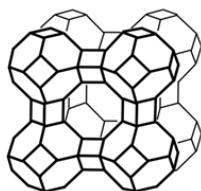


図3 ゼオライトの3次元構造



図4 メダカ水槽用人工ゼオライト

(1) ポリスチレンの熱分解

ア 実験方法

大型試験管に短冊状にしたポリスチレン6g、触媒として人工ゼオライト3gを入れる。試験管を弱火で加熱し、ポリスチレンを収縮させながら試験管の底に順次ガラス棒で押し込む。プラスチックの熱分解では、気体成分と液体成分が生成することを予想し、本研究で用いる実験装置は図5のように気体誘導管とスクリュー管を接続させたものを用いた。スクリュー管には、気体誘導管で冷却された液体成分が油として集まるようにした。

イ ポリスチレンの分解生成物の性質と分析

ポリスチレンの熱分解は図6の化学反応式で示される。したがって、単量体まで分解されているとすれば得られる液体の主成分はスチレンである。

① 不飽和結合の検出

分解生成物として得られた液体が単量体のスチレンであることを調べるために、液体1mLと臭素水1mLを試験管に入れ、軽く振り色の変化を調べる。

② スチレンと分解生成物の燃焼の比較

2個の蒸発皿に、それぞれ2、3滴の試薬のスチレン、分解生成物を入れ、火を近づけ、燃焼を比較する。

③ PSの分解生成物(液体)の分析

分析は、GC-MS(ガスクロマトグラフ装置付質量分析計)を用い、分析結果から分解生成物を推測する。

(2) ポリエチレン及びポリプロピレンの熱分解

ア 実験方法

大型試験管に細かく切ったポリエチレン6g(フィルムケースのキャップ、フィルムケース本体、レジ袋など)を入れ、触媒として人工ゼオライト3gを入れて加熱する。分解生成物を液体成分と気体成分に分けて回収するために、気体誘導管の先に液体成分を回収するスクリュー管を、その先には気体成分を回収する注射器をそれぞれ取り付ける。ポリプロピレンについても同様の実験を行う。

イ ポリエチレン及びポリプロピレンの分解生成物の性質と分析

① 不飽和結合の検出



図5 プラスチックの熱分解装置

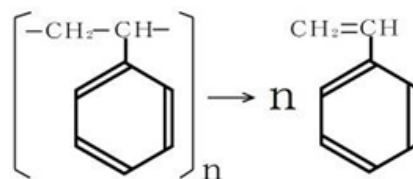


図6 ポリスチレンの熱分解



図7 ポリスチレンの熱分解の様子

分解生成物として得られた液体に不飽和結合があるかどうかを調べるために、液体 1 mL と臭素水 1 mL を試験管に入れ、軽く振り、色の変化を調べる。また、気体の不飽和結合の有無を調べるため、集めた気体を臭素水に通し、色の変化を調べる。

② 分解生成物の燃焼

蒸発皿に、2、3 滴の分解生成物（液体）を入れ、火を近づけ、燃焼を調べる。

③ PE 及び PP の分解生成物（液体）の分析

分析は、GC-MS（ガスクロマトグラフ装置付質量分析計）を用い、分析結果から分解生成物を推測する。

4 結果と考察

(1) ポリスチレンの分解生成物の性質と分析

図 7 のように、多くの白煙を出しながら液体状に融解した。また、試験管壁を無色の液体が繰り返して伝わって落ちる様子が観察された。その後、気体誘導管を通ってきた気体が液体となって留出し始め、スクリー管には淡黄色で芳香族特有の芳香を持つ液体が集まった。

ア 不飽和結合の検出

分解生成物（液体）が単量体のスチレンであることを調べるために、液体と臭素水をそれぞれ試験管に入れて混合し軽く振った。すると、図 8 のように 2 層に分離したまま臭素の脱色が確認できた。このことより、分解生成物（液体）には不飽和結合が含まれることが分かった。

イ 分解生成物の燃焼

蒸発皿に 2、3 滴の分解生成物（液体）を入れ、火を近づけると図 9 のように試薬のスチレンと同様に炎を上げ、すすを出しながら激しく燃えることが分かった。

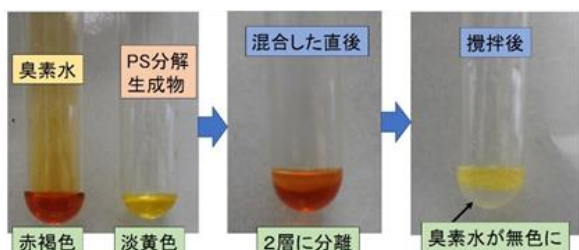


図 8 分解生成物に含まれる不飽和結合の確認



(左:分解生成物 右:スチレン試薬)

図 9 分解生成物とスチレンの燃焼比較

ウ PS の分解生成物（液体）の分析

PS の分解生成物（液体）を GC-MS (ガスクロマトグラフ装置付質量分析計) を用い、分析結果から分解生成物の構造を推測した (図 10)。GC-MS は測定する物質を装置内で加熱して気化させ、質量分析計で分子量を測定する装置である。GC-MS の測定結果より、液体成分には、分子量が 104 のスチレンと、分

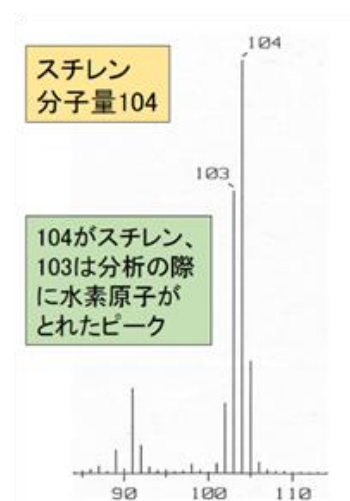


図 10 GC-MS の測定結果



図 11 ポリエチレンの熱分解

析の際水素原子が取れた分子量が 103 の物質が多く含まれていることが分かった。このことより、ポリスチレンは熱分解により、多くは単量体のスチレンに変化させることができることが分かった。これは、スチレンが付加重合しているベンゼン環の部分で切れやすい性質があるのではないかと考えた。

(2) PE及びPPの分解生成物の性質と分析

PE及びPPを熱分解すると、**図 11**のように白い煙を出しながら液体状に融解した。また、試験管壁を無色の液体が繰り返して伝わって落ちる様子が観察された。その後、気体誘導管を通ってきた気体が液体となって留出し始め、スクリー管には淡黄色で芳香族特有の芳香を持つ液体が集まった。

ア 不飽和結合の検出

PE及びPPの分解生成物（液体）と臭素水をそれぞれ試験管に入れて混合し軽く振った。すると、**図 12**のように2層に分離したままではあるが臭素の脱色が確認できた。このことより、分解生成物（液体）には不飽和結合が含まれることが分かった。また、発生した気体を臭素水に通すと臭素水が無色に変化し、不飽和結合があることを確認できた。

イ 分解生成物の燃焼

蒸発皿に2、3滴の分解生成物（液体）を入れ、火を近づけると、**図 13**のように炎を上げて激しく燃えることが分かった。また、すすはあまり出なかったので炭素数は比較的少ないと考えられる。

ウ PEの分解生成物（液体）の分析

図 14のGC-MSの測定結果より、液体成分には、分子量が140、154、168、182などの成分が多く、これらは炭素数が10~14までのアルケンで、また、142、156、170、184はそれぞれのアルケンに水素が付加した炭素数が10~14までのアルカンであり、灯油成分の炭素数まで分解されていることが分かった。このことより、熱分解で得られた液体成分を燃料に利用することができることが分かった。

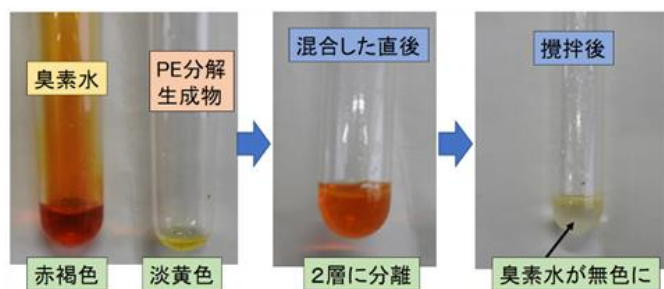


図 12 分解生成物に含まれる不飽和結合の確認とエチレンの熱分解



図 13 分解生成物の燃焼

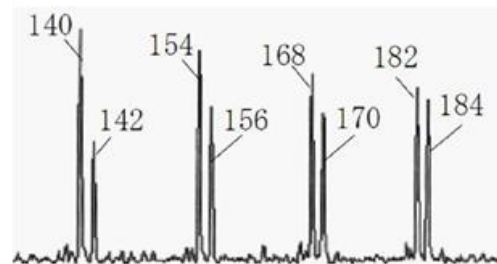


図 14 GC-MSの測定結果

5 まとめと今後の課題

人工ゼオライトを触媒として用いて3種類のプラスチックの熱分解を行い、分解生成物の油化を試みた。ポリスチレンは、分解生成物として単量体のスチレンが多くできること

が分かった。また、ポリエチレン、ポリプロピレンは主に炭素数が10～14までのアルケンやアルカンが生成するなど、実際の熱分解反応は非常に複雑であることが考えられる。今回、入手しやすいメダカ飼育用の人工ゼオライトを触媒として用いることで分解生成物を油として得ることができたが、工業的に用いられる油化専用の人工ゼオライトでも実験したい。また、熱電対を用いて熱分解の温度と分解生成物の関係を調べていきたい。

謝辞

愛媛大学学術支援センターの倉本誠先生には、分解生成物の構造について NMR,IR,GC-MS などの機器で分析していただきました。この場をお借りして感謝の意を表します。

参考文献

- ・ 中村隆信(1992)「プラスチックの熱分解と再利用」『北海道立理科教育センター研究紀要』北海道立理科研究センター 4:6-11
- ・ 一般社団法人プラスチック循環利用協会 <http://www.pwmi.or.jp/>