

P-1

Ca(OH)₂ を用いた PET の熱分解に及ぼす金属酸化物の効果

(東北大学 環境保全センター¹⁾、東北大学名誉教授²⁾)

○半田智彦¹⁾・Grause Guido¹⁾・吉岡敏明¹⁾*・溝口忠明¹⁾・奥脇昭嗣²⁾

Ca(OH)₂ による PET 製品の化学原燃料化を目的とし、金属酸化物(TiO₂、NiO 及び Fe₂O₃)を同時添加した場合の熱分解生成物への効果を調べた。Ca(OH)₂ とともに TiO₂ や Fe₂O₃ を同時に添加しても、高いベンゼン選択性を示し、PET/Ca(OH)₂ と同様の熱分解生成物となった。一方 NiO を含有すると、液体生成物のガス化が進行することが明らかとなった。

【緒言】 ポリエチレンテレフタレート(PET)を熱分解すると、昇華性物質であるテレフタル酸や安息香酸が生成するため、配管の閉塞や腐食が起り、熱分解処理は困難であるとされてきた。しかし、Ca(OH)₂ を添加することにより、昇華性物質の生成を抑制し、ベンゼンを主成分とする芳香族炭化水素が高選択的に生成することを見出した¹⁾。近年 PET のケミカルリサイクルが稼動し始めたが、対象はボトル等純度の高いものに限られており、磁気記録用テープやブリペイドカードなどの複合材料に対応することは困難である。そこで本研究では、PET 製品の油化に有効である Ca(OH)₂ を用いて PET の熱分解を行い、製品中に含まれる金属酸化物の影響について検討した。

【実験】 試料には、粒径 150~250 μm の PET 粉末と金属酸化物(NiO、TiO₂ 及び Fe₂O₃)をモル比 1 : 5 に調整したもの、及び PET と金属酸化物混合物に、さらに Ca(OH)₂ をモル比 1、5、10 倍添加したものをを用いた。これらを He 雰囲気下及び水蒸気雰囲気下、反応温度 700℃において 30 分間熱分解を行った。熱分解生成物のうち、液体生成物を氷冷トラップ及び液体窒素トラップにより捕集し、GC-MS 及び GC-FID により定性・定量分析した。また気体生成物はガスバッグで捕集し、GC-TCD により定性・定量分析を行った。

【結果と考察】

図 1 に、金属酸化物と Ca(OH)₂ を同時添加した場合の、液体生成物に及ぼす Ca(OH)₂ の影響を示す。PET/Ca(OH)₂、PET/Ca(OH)₂/TiO₂ 及び PET/Ca(OH)₂/Fe₂O₃ では Ca(OH)₂ 添加量の増加とともに液体生成物割合が増大し、残渣が減少した。Ca(OH)₂ をモル比 10 倍添加した場合の液体生成物の割合は、PET/Ca(OH)₂

/TiO₂ では 42.3wt%、PET/Ca(OH)₂/Fe₂O₃ では 35.8wt%であり、PET/Ca(OH)₂ の 41.6wt% と大きな違いは認められなかった。また、液体生成物におけるベンゼンの選択性もそれぞれ 70.2、75.3 及び 73.9%と高く、TiO₂ や Fe₂O₃ が共存していても PET/Ca(OH)₂ と生成物の違い

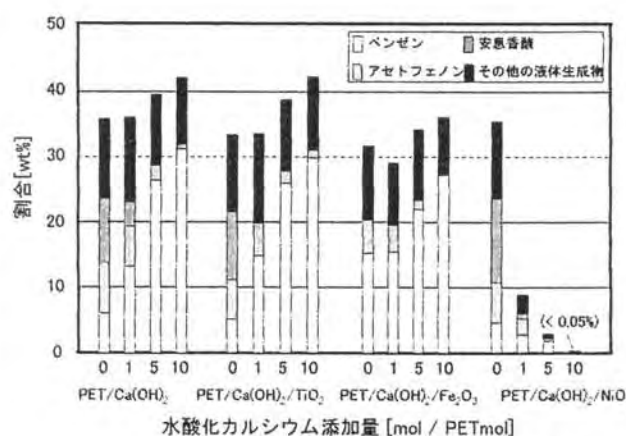


図1 液体生成物に及ぼすCa(OH)₂の影響

は認められず、Ca(OH)₂が油化に有効であることがわかる。一方、PET/NiOにCa(OH)₂を添加すると、添加量の増加とともに液体生成物割合は著しく減少し、気体生成物割合が増大した。Ca(OH)₂をモル比10倍添加した場合、液体生成物はほとんど見られず、気体生成物割合が68.2%であった。

図2にNiO添加時の気体生成物に及ぼすCa(OH)₂の影響を示す。Ca(OH)₂添加量の増加とともにCOが減少し、H₂及びCO₂が増大した。これは、Ca(OH)₂の脱水によりNiOを触媒とした水性ガスシフト反応が生じ、液体生成物がガス化したためと考えられる。

図3に、PETに対しCa(OH)₂及び金属酸化物を、それぞれモル比10, 5倍添加した場合の熱分解生成物に及ぼす水蒸気雰囲気の影響を示す。いずれの金属酸化物を含有しても、水蒸気雰囲気中で熱分解を行うと、気体生成物割合が増大し、残渣割合が大きく減少した。一方、液体生成物割合はいずれの場合もHe雰囲気の場合と大きな違いはなく、水蒸気による液体生成物への影響は小さいと考えられる。表1に気体生成物の組成を示す。PET/Ca(OH)₂/TiO₂及びPET/Ca(OH)₂/Fe₂O₃では、水蒸気雰囲気において、CO₂の増加は急激であったが、PET/Ca(OH)₂/NiOではCOが時間とともに減少し、CO₂が徐々に増加した。これは、水蒸気改質反応の触媒であるNiOにより²⁾、ガス化が優先的に進行したことを示す。PET/Ca(OH)₂/TiO₂及びPET/Ca(OH)₂/Fe₂O₃では、水蒸気添加により加水分解が促進され、テレフタル酸が生じ、さらにCa(OH)₂による脱炭酸が起こり、CO₂が増大したと考えられる。一方PET/Ca(OH)₂/NiOでは、液体生成物のガス化が進むため、水性ガスシフト反応が生じ、二酸化炭素割合が増大したと考えられる。

以上より、Ca(OH)₂を用いたPETの熱分解では、PET製品がTiO₂やFe₂O₃を含有していてもPETの油化やベンゼン選択性への影響は認められなかったが、NiOを含有するとシフト反応によりガス化が進むことが明らかとなった。

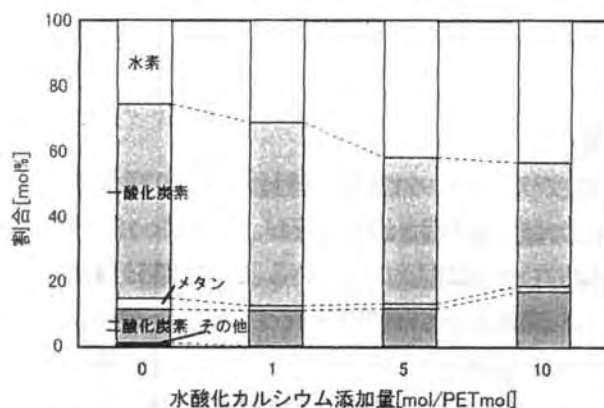


図2 NiO添加時の気体生成物に及ぼすCa(OH)₂の影響

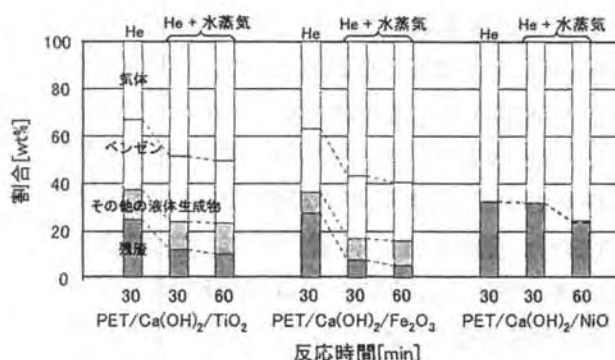


図3 熱分解生成物に及ぼす水蒸気雰囲気の影響

PET / Ca(OH)₂ / 金属酸化物 = 1 / 10 / 5

表1 He及び水蒸気雰囲気での気体生成物組成

雰囲気 時間[min]	PET/Ca(OH) ₂ /TiO ₂			PET/Ca(OH) ₂ /Fe ₂ O ₃			PET/Ca(OH) ₂ /NiO		
	He	He + 水蒸気	He + 水蒸気	He	He + 水蒸気	He + 水蒸気	He	He + 水蒸気	He + 水蒸気
30	30	30	60	30	30	60	30	30	60
気体生成物に占める割合[mol%]									
水素	0.47	0.41	0.50	0.49	0.46	0.52	0.49	0.50	0.50
一酸化炭素	0.13	0.12	0.07	0.12	0.07	0.07	0.34	0.24	0.15
メタン	0.13	0.10	0.06	0.10	0.06	0.06	0.02	0.03	0.02
二酸化炭素	0.26	0.35	0.35	0.27	0.38	0.34	0.14	0.23	0.33
エチレン	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
エタン	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO/CO ₂ モル比	0.50	0.35	0.20	0.45	0.19	0.20	2.41	1.05	0.45

【参考文献】1) T. Yoshioka, E. Kitagawa, T. Mizoguchi and A. Okuwaki, *Chemistry Letters*, **282**, 3(2004) 2) H. Kawagoshi, A. Kato, S. Matsuda, *Nenryo Kyokaisi*, 417, 6(1986)