

触媒を用いたポリエチレンテレフタレート (PET) の化学原料化

東北大学大学院環境科学研究科 吉岡敏明

【はじめに】現在使用済ポリエチレンテレフタレート (PET) の有効利用が進められているが、対象はボトル等高純度製品に限られており、多様な PET 製品に対応可能なリサイクル技術が必要となっている。廃プラスチックの油化やガス化処理では、PET の熱分解によるテレフタル酸 (TPA) や安息香酸等の昇華性物質の生成が問題となっていたが、消石灰の添加により、これらの生成を抑制し、ベンゼンを高選択的に生成させることが可能となった[1 - 3]。ここでは、生成物に及ぼす消石灰および生石灰の添加効果及び加水分解の効果について紹介する。

【実験】PET (150~250 μm) 又は TPA と消石灰又は生石灰をモル比 1 : 5 で混合し、ヘリウム及び水蒸気雰囲気、700 で分解した。また PET の加水分解を優先的に進めるため、二段反応器を用いて、450 で PET を加水分解し、加水分解生成物をさらに 700 の粉状生石灰層で分解した。さらに、粒状生石灰 (2.8~4.8mm) を用い、水蒸気雰囲気、450~550 の分解実験も行った。また、連続的に PET を供給するためスクルーフィーダーを用いた。生成物のうち、油分は GC-MS 及び GC-FID により定性・定量分析し、気体分は GC-TCD により定性・定量分析を行った。析出した TPA は 1M の水酸化ナトリウム溶液に溶解後、1M 塩酸により再結晶化し、重量法により定量した。

【結果と考察】生成物に及ぼす添加物の効果 図 1 に、700 における生成物に及ぼす石灰及び水蒸気の添加効果を示す。ヘリウム雰囲気において、PET のみの場合は、油分収率 24.1C%、昇華性物質収率 9.7C%であった。生石灰を添加すると、油分収率は 36.9C%となり、昇華性物質 9.7C%が分解され、油分が生成したと考えられる。消石灰を添加した場合、油分収率が 50.3C%と著しく大きく、アセトフェノンやその他の油分収率が小さくなった。これは、消石灰の脱水により生成した水が、PET の加水分解を促進するため、TPA が生成し、さらに油分に分解されるためである。水蒸気雰囲気においては加水分解が進行するため、PET のみの場合、油分が減少し、昇華性物質が増大した。生石灰を添加した場合は、油分及び安息香酸収率が増大した。これは加水分解により TPA が生成するものの、完全にはベンゼンまで分解されなかったためである。以上より、石灰添加時の PET の熱分解機構は図 2 のように考えられる。PET の熱分解により生成した TPA は、石灰存在下で、テレフタル酸カルシウム (TP-Ca) を形成し、さらに脱炭酸が進行することにより、ベンゼンが生成する。特に水蒸気添加時は、加水分解が優先的に進むため、油分収率が高くなる。消石灰添加時は、脱水により水が生成するため、生石灰に比べ油化率が高い。しかし分解温度域では消石灰が脱水するため、プロセス化を考えると生石灰の使用可能性を検討する必要がある。TPA に生石灰を添加し分解すると、ベンゼン回収率は 70%と高いことより、PET を加水分解し TPA を選択的に生成することで油分収率の向上が期待できる。

二段反応器による PET の熱分解 PET の加水分解反応が優先的に進行するように、二段反応器を用いて熱分解を行った。表 1 に油分回収に及ぼす加水分解の効果を示す。加水分解を優先的に進めることにより、ベンゼン選択性は 78%まで向上し、ベンゼン回収率も約 10%増大したが、油分収率は減少した。二段反応器では生成物の滞留時間が長いことより、TPA の一部がチャー化したと考えられ、TPA を直ちに生石灰と反応させる必要

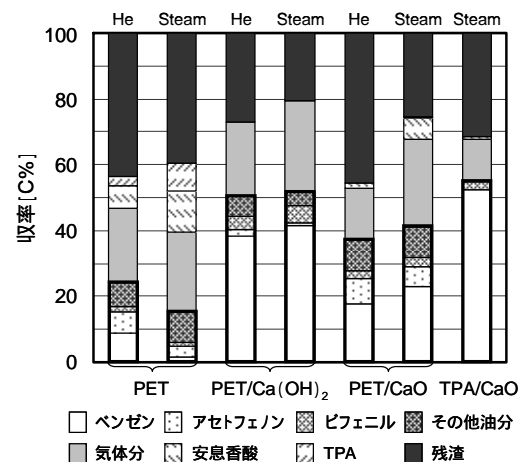


図 1 生成物に及ぼす石灰及び水蒸気添加効果

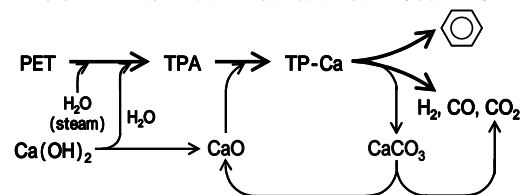


図 2 石灰添加時の PET の熱分解機構

がある。そこで、反応器全体に生石灰を充填したところ、油分収率は 12.0C%と大きく減少した。これは生石灰層上部が 450 であり、中間体である TP-Ca の分解温度は 520 であるため、生成した TPA が TP-Ca として残存したためと考えられる。そこで、一段目温度を 50 ずつ 700 まで段階的に昇温した。図 2 に各温度段階における収率を示す。油分の生成は 550 以下で認められ、残存する TP-Ca の分解は 550 以下でも進んだことが分かる。このとき油分収率は 26.2C%と小さいものの、ベンゼン選択性は 77.2%となった。これより、加水分解を促進することにより、ベンゼン選択性の高い油分が回収でき、PET の油化は 550 以下でも進行することが分かった。

生石灰固定層による PET の熱分解 粒状生石灰を 50g 充填し、450~550 で熱分解を行った。図 3 に生成物に及ぼす分解温度の影響を示す。油分収率は 500 のとき 46.9C%と最も高く、ベンゼン回収率は 65%、ベンゼン選択性は 83%となった。また残渣割合も 18.1C%と減少し、低温での分解は油分回収に有効であると考えられる。また、低温であるほど加水分解が優先的に進むことより[4]、400 で 30 分間保持したのち、500 で 90 分間加熱したところ、ベンゼン選択性は 90%となった。さらにフィーダーを用いて PET を連続的に供給し、生成物に及ぼす影響を検討した。図 4 に各温度条件における生成物の収率を示す。500 で PET を連続供給したところ、油分収率が 6.7C%、特にベンゼン収率は 8.5C%減少した。また残渣割合が 12.9C%増加し、アセトフェノンの収率も 4.2C%と大きくなっており、連続的に PET が供給されるため、PET の一部が加水分解されずに熱分解したことが分かる。そこで、400 で 30 分間供給し、加水分解を促進した後、500 で分解したところ、選択性が 82%となっており、温度域を二つ設けることにより、付加価値の大きな油分の回収が可能であることが分かった。また分解温度を 550 にすることにより、選択性は小さくなるものの、油分回収率は 50.2C%と最大になった。

【結言】以上より、石灰の添加は PET からの油分回収に有効であり、二段反応器を用い、加水分解を促進することにより、ベンゼン回収率や選択性が向上した。特に低温度域で加水分解した後に分解することにより、付加価値の大きな油分の回収が可能となった。

【参考文献】

- 1) T.Yoshioka, E.Kitagawa, T.Mizoguchi and A.Okuwaki, *Chemistry Letters*, **33**, 282-283 (2004)
- 2) T.Yoshioka, T.Handa, G.Grause, Z.Lei, H.Inomata, T.Mizoguchi, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **73**, 139-144 (2005)
- 3) T.Yoshioka, G.Grause, S.Otani and A.Okuwaki, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 1002-1009 (2006).
- 4) T.Masuda, Y.Miwa, S.R.Mukai, K.Hashimoto and Y.Ikeda *Polymer Degradation and Stability*, **58**, 315-320 (1997)

表 1 油分回収に及ぼす加水分解の効果

	油分収率 [C%]	ベンゼン回収率 [%]	ベンゼン選択性 [%]
PET/CaO(700)	41.1	38.3	55.9
二段反応器	36.6	48.2	78.1

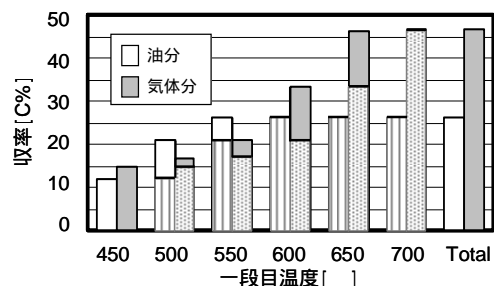


図 2 PET 生成物に及ぼす一段目温度の影響

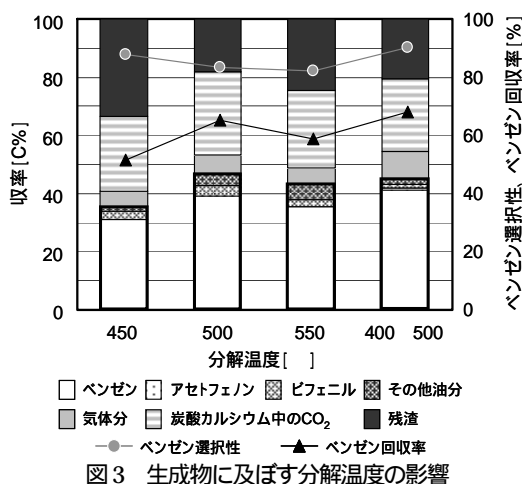


図 3 生成物に及ぼす分解温度の影響

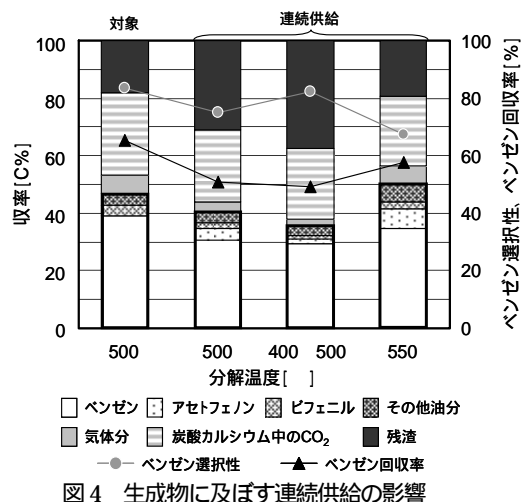


図 4 生成物に及ぼす連続供給の影響