

生石灰を用いたテレフタル酸の熱分解によるベンゼン転化率の向上及び残渣の抑制 Improvement of the benzene yield and reduction of carbonaceous residue during the pyrolysis of the terephthalic acid using CaO

○学 熊谷 将吾 (東北大学), 正 Grause Guido (東北大学), 正 亀田 知人 (東北大学),
正 吉岡 敏明 (東北大学)

Shogo Kumagai, Guido Grause, Tomohito Kameda and Toshiaki Yoshioka, Tohoku University

The decomposition of PET during thermal waste treatment produces sublimating substances such as terephthalic acid (TPA) which pose blocking and corrosion problems in treatment facilities. To prevent such effects, TPA can be decarboxylated in the presence of calcium oxide (CaO) and converted into benzene. However, high TPA concentrations cause the formation of carbonaceous residue reducing the desired product yield. In this investigation, TPA was decarboxylated using a fixed-bed reactor filled with CaO. To increase the yield of benzene and reduce the carbonaceous residue, the effects of pyrolysis temperature, TPA feed rate and He flow rate were investigated.

Key Words: terephthalic acid, PET, CaO, pyrolysis, Feedstock Recycling

1. 緒言

ポリエチレンテレフタレート(PET)は優れた透明性や強度を有し、加工性も良いことから、ボトルに限らずシート、フィルム及び繊維等に幅広く用いられている。2008年度における国内PET樹脂の約3割はボトルに用いられており⁽¹⁾、残りの7割は金属等無機物及び有機物と複合して製品化されている。しかし、その大部分は効果的なリサイクル手法が存在しないため、焼却・埋処分されているのが現状である。複合材料の中には埋蔵量の少ない有価金属を含むものもあり、環境保全、国内資源確保の観点から、PETと金属の双方を効果的にリサイクルする必要がある。そこで、双方を効果的にリサイクル可能な手法の一つに熱分解油化がある。PETの熱分解油化の工程に金属回収のプロセスを組み込むことで、双方を同時にリサイクルすることが可能となる。

著者らはこれまでPET-金属複合材料を高温で加水分解し、金属を分離・回収することが可能であることを見出した。また既往の研究より、PETを加水分解し生成したテレフタル酸(TPA)に生石灰(CaO)を添加することにより、選択的にベンゼンが生成することを明らかにした⁽²⁾。しかし、ベンゼンを生成すると同時に、CaO表面に大量の炭素残渣が生成し、ベンゼン収率が減少する問題がある。そこで、本研究ではテレフタル酸を用い、炭素残渣を減少させることによるベンゼン収率の向上を目的とし、検討を行った。

2. 実験方法

450 mg の TPA を粒径 0.3~1.0 mm の CaO を充填した直線型の固定床反応器、または 1.0~3.0 mm の CaO を充填した螺旋型の固定床反応器に投入し、水蒸気雰囲気下 (steam 88 vol%) で 500~600 °C で熱分解を行った。Table 1 にそれぞれの熱分解における反応条件を示す。

Table 1 Reaction conditions of pyrolysis of TPA.

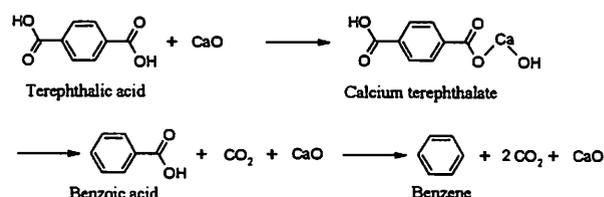
Sample No.	CaO fixed-bed density [mg cm ⁻³]	CaO fixed-bed length [cm]	Temperature [°C]	He flow rate [ml min ⁻¹]	TPA gas concentration ¹⁾ [mg L ⁻¹]
1	770	3	600	35	103
2	770	3	500	35	103
3	770	3	500	35	51
4	590	84	600	35	51
5	590	84	600	50	36
6	590	84	600	65	28

¹⁾ at 25 °C and 101.3 kPa

No.1~No.3 は直線型、No.4~No.6 は螺旋型の反応器を用いた。得られた液体生成物と気体生成物は GC-MS、GC-FID 及び GC-TCD により定性・定量分析を行った。充填剤の分析には XRD を用いた。

3. 結果と考察

Scheme 1 に CaO 存在下における TPA の熱分解反応機構を示す。CaO は固体塩基触媒として働き、CaO 表面に TPA が吸着してテレフタル酸カルシウム (TP-Ca) を形成し、TPA のカルボキシル基は脱炭酸されてベンゼンを生成する。同時に、炭酸カルシウム (CaCO₃) を形成し、CaCO₃ は脱炭酸することで再び CaO に戻る。



Scheme 1 Reaction scheme of the degradation of TPA in the presence of CaO.

全てのテレフタル酸が Scheme 1 の反応で進行した場合得られる生成物量を理論収量とし、ベンゼン収率は式(1)により算出した。CO₂と炭素残渣の収率は、水蒸気由来の炭素の混入を考慮して TPA 中の炭素を基準とした炭素換算で示した。

$$\text{yield} [\%] = \frac{\text{practically achieved fraction} [\text{wt}\%]}{\text{theoretically achievable fraction} [\text{wt}\%]} \quad (1)$$

Table 1 の各々の条件で得られたベンゼン収率を Figure 1、CO₂と炭素残渣の収率を Figure 2 に示す。Figure 1 及び Figure 2 より、温度が 600 °C の No.1 から 500 °C に変更した No.2 を比較すると、炭素残渣の割合が大幅に減少し、ベンゼン収率が向上した。温度を低くすることにより、炭素残渣の生成が抑制され、その分ベンゼン収率が向上したと考えられる。TPA の供給濃度を小さくした No.3 と No.2 を比較すると、更に炭素残渣の割合は減少し、ベンゼン収率が向上した。TPA の供給濃度を小さくすることで、CaO 表面に吸着した TPA 同士の接触による残渣の生成が抑制され、ベンゼン収率が向上したと考えられる。また、液体生成物中のベンゼン

ン純度は、温度及びTPA濃度の減少に伴い増加した。これは、ベンゼンからビフェニル等を生成する二次反応が減少したためである。各々の条件において、ベンゼン及びCO₂以外の生成物として、ビフェニル、一酸化炭素、メタン及びエチレンが合計で生成物全体の1.0 wt%程生成した。

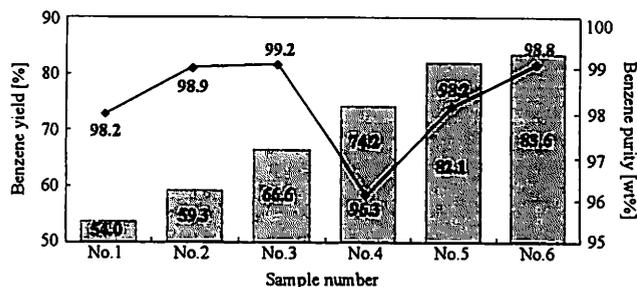


Figure 1 Benzene yield and purity obtained by degradation of TPA at different reaction conditions.

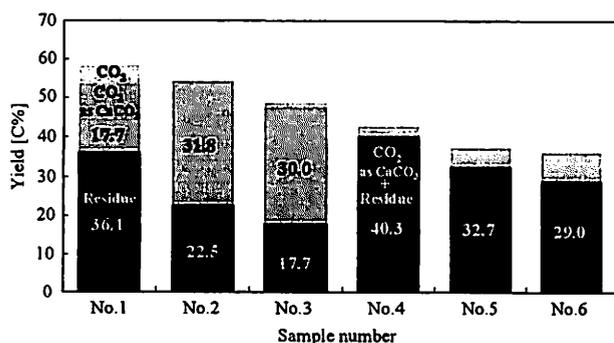


Figure 2 CO₂ and carbonaceous residue yield obtained by degradation of TPA at different reaction conditions.

Figure 3 にNo.3 で用いた反応後のCaOのX線回折図形を示す。反応器内に充填したCaOは、充填層の上層約1 cmをupper part、それ以外をlower partと定義し、分取して分析を行った。Figure 3 より、CaCO₃のピークは上層にのみ強く現れていることが分かる。このCaCO₃はTP-Caが分解する際に、Ca(OH)₂は水蒸気との反応により生成した。これより、TPAガスとCaOの反応は充填層の上段に集中している事が確認された。実際に、反応後のCaOは上層部のみが黒色にコーキングされた。また、Figure 2 及びFigure 3 より、500 °CではCO₂のほとんどがCaCO₃として固定されており、脱炭酸していない事が分かる。

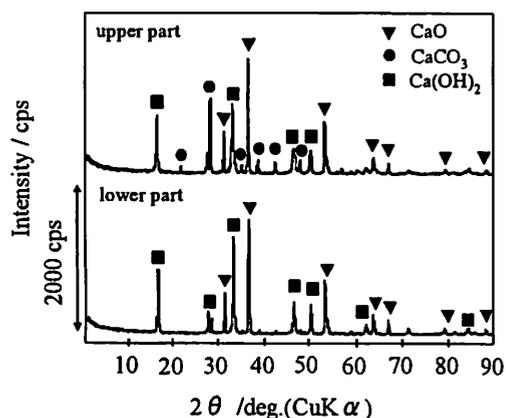


Figure 3 XRD pattern of CaO at different bed positions after the degradation of TPA.

炭素残渣は、CaO表面に吸着したTPA同士が接触するこ

とにより生成し、その温度が高い程炭素残渣の生成が促進する。しかし、温度が高い程TP-Caの分解も増加するため、炭素残渣の生成を抑制し、TP-Caの分解のみを促進する条件を設定することにより、ベンゼン収率の向上が見込まれる。そこで、No.4~No.6 では反応領域を分散するため、充填するCaOの粒径を大きくし、He流量を増加した。TPAガスとCaOの十分な接触距離を確保し、その温度分布を最小限に抑えるため、反応器には螺旋型のものを用いた。また、温度はTP-Caの分解速度を高めるため、600 °Cに設定した。その結果得られたベンゼン収率をFigure 1、CO₂と炭素残渣の収率をFigure 2 に示す。He流量の増加に伴い、No.4~No.6のベンゼン収率は大幅に向上した。これは、He流量の増加に伴いTPAガス濃度が減少し、更に充填層内部までガスが浸透し、TPAが多く生石灰に分散して吸着したためと考えられる。また、Figure 2 より、炭素残渣とCaCO₃の和も減少し、大幅な炭素残渣の抑制が予想される。液体生成物のベンゼン純度はNo.4で大幅に減少した。これは、接触時間が長く、温度が600 °Cであることから、二次反応が起こったためと考えられる。

以上より、炭素残渣の生成を抑制すると同時にベンゼン収率を向上させるためには、主にTP-Caの分解速度、隣接するTPA同士の接触による残渣の生成速度の制御が必要になると考えられる。TPAがCaO表面に広く分散して吸着した場合、隣接するTPAの距離が遠くなるため、高温で反応を行っても残渣が形成されにくく、TP-Caの分解が促進されるためベンゼン収率も向上すると考えられる(Figure 4)。しかし、TPAが密集してCaO表面に吸着した場合、隣接するTPAの距離が近くなるため、高温ではTP-Caの分解よりも、隣接するTPA同士で残渣を形成する反応が起こりやすくなる(Figure 5)。

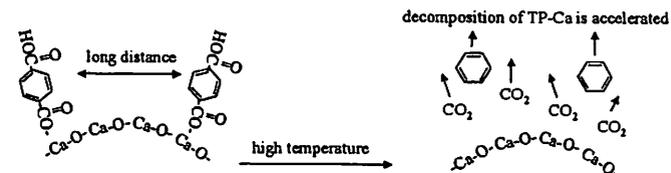


Figure 4 Model of decomposition of TP-Ca

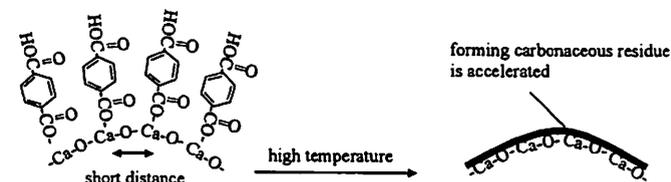


Figure 5 Model of formation of carbonaceous residue.

温度が低い場合には、炭素残渣の生成速度を抑制することができるが、TP-Caの分解速度も同時に低下すると考えられる。隣接するTPA間の距離は、供給するTPAガスの濃度、CaOの充填密度等に起因するため、比較的制御が可能である。TPAの吸着を分散させ、反応温度を高くすることで、より効果的に炭素残渣の生成を抑制し、ベンゼン収率を向上することができると考えられる。

4. 参考文献

- (1) PET ボトルリサイクル年次報告書(2009年度版), PET ボトルリサイクル推進協議会
- (2) Yoshioka, T.; Kitagawa, E.; Mizoguchi, T.; Okuwaki, A. *Chem. Lett.*, 2004, 33, 282-283.