

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名・研究番号 = 素材構成と地域性を活かしたポリエステル廃棄物からの BTX 転換処理技術の開発 (K1510 , K1628 , K1741)

国庫補助金精算所要額 (円) = 20,885,000

研究期間 = 2003-2006

研究年度 = 2003-2005

研究代表者名 = 吉岡敏明 (東北大学)

共同研究者名 = 青木秀之 (東北大学)

研究目的 = ポリエステル類は年間約 200 万トン生産され、様々な材料と混合されて利用されているので、飲料用の PET ボトルのような純品以外のものに対してはリサイクルが難しく、また油化・ガス化も困難なため、その処理技術すら確立していないのが現状である。特にフィルム、テープやプリペイドカード類は無機材料と複合化されているため、熱分解や焼却処理では無機残渣が発生するので最終的には埋立処分に頼らざるを得ず、さらに、埋立後の残渣からの有害物質の溶解・溶出が懸念されている。一方、ポリエステルからは酸性の昇華性物質が大量に生成するため、処理設備の配管類の腐食と閉塞への対策が課題となっている。本研究では、上述した種々のポリエステル材料を埋立処分に廻ることなく効果的に処理するため、ポリエステルの油 (BTX) への転換技術開発と高効率化を図り、その結果として無機残渣を無害化し、原料資源として循環利用することを目的とし、生石灰固定層及び CaO を流動媒体とした流動層を用いて流動層内の移動現象を数値解析し、必要なパラメータである反応速度定数及び反応モデルの提案し実用化に向けた化学プロセスを構築する。

研究方法 = 研究対象とするポリエステル類は、フィルム、テープおよびプリペイドカード類などの無機材料と複合化されたものや衣類や魚網などの素材である繊維である。本提案システムおよびプロセスは、処理・回収コストを考慮するとスモールスケールで国内の適材適所、地域ニーズにマッチングしたものを配置した方が効率的である。本研究では、流動媒体として消石灰を使用するが、本熱分解反応は吸熱反応のため、反応熱を供給する必要がある。フィルム場合は、現存の銀回収プラントに敷設されている燃焼塔を流動層に切り替えることを想定し、単に CO₂ として排出していたポリエステルの BTX として回収するための基礎研究を行った。また、実際に流動層装置を製作し、ポリエステルの油化するための速度解析と反応モデルの妥当性及び最適条件を求め、実プラント設計の指針を得た。

結果と考察 = PET 油化における金属水酸化物および金属酸化物の影響 PET 単体および各種金属水酸化物 (Al(OH)₃ , Ca(OH)₂ , Mg(OH)₂ , Ba(OH)₂) との混合物を熱分解した結果、PET 単体では 400 で昇華性物質であるテレフタル酸 (TPA) が生成したが、Al(OH)₃ 以外の水酸化物を添加すると、その生成は極端に低下した。これは、塩基性の強い水酸化物ほど TPA の生成量は低く、両性金属の水酸化物である Al(OH)₃ は抑制効果を示さないことを示唆している。また、ベンゼンの生成も顕著に増加したことから、金属水酸化物の添加が PET からの油分回収に効果的であることが示された。

PET の熱分解油化に対する水酸化物の塩基性の影響 水酸化物の塩基性が強まる ($\text{Al}(\text{OH})_3 < \text{Mg}(\text{OH})_2 < \text{Ca}(\text{OH})_2 < \text{Ba}(\text{OH})_2$) に従ってベンゼン環回収率は向上し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した時は 66mol%、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ を添加では 82mol% となった。また、ベンゼン含有率も $\text{Ca}(\text{OH})_2$ では 84.3mol%、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ では 93.1mol% に達した。この結果から、高塩基性の金属水酸化物を添加して熱分解することで、高収率・高選択的なベンゼン回収が可能になることが明らかとなった。また、気体生成物については、添加した金属水酸化物の塩基性と水素やメタンなどの可燃性気体の生成量に相関関係が認められ、特に水素の増加が顕著であった。水素の生成量は PET 単体で 0.4mmol% であるのに対して、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加したときは 4.2mmol%、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ では 4.6mmol% となり、PET 単体の 10 倍以上の水素を回収することに成功した。

消石灰を用いた PET 油化における金属酸化物の効果 PET/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、PET/ $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ 及び PET/ $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ をモル比 10 倍添加した場合の液体生成物の割合は、PET/ $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ では 42.3wt%、PET/ $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ では 35.8wt% であり PET/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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、 TiO_2 や Fe_2O_3 が共存していても PET/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と生成物の違いは認められず、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が油化に有効であることがわかる。一方、PET/ NiO に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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。 NiO を添加した場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量の増加とともに CO が減少し、 H_2 及び CO_2 が増大した。これは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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。PET に対し $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び金属酸化物をそれぞれモル比 10、5 倍添加した場合、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。以上より、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた PET の熱分解では、PET 製品が TiO_2 や Fe_2O_3 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。

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。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 12.00% 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 まで段階的に昇温すると、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。このとき油分収率は 26.20% 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。

反応速度定数の算出及び反応モデルの提案 PET に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した場合は、PET 単独の場合よりも活性化エネルギーが低くなり、残渣がほとんど生成しないことがわかった。PET に対する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加量が増加するに従い、活性化エネルギーは低くなった。これは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の熱分解から生成する H_2O が多いほど、PET の加水分解が促進されるためであると考えられる。また、TG 実験結果から提案した反応モデルは理想的な条件を仮定しているため、解析結果と熱分解実験結果は収率の点では一致しなかったが傾向は一致した。

小型流動層による PET 熱分解油化実験 流動層により種々の条件下において実験を行った。その結果、反応温度 873K、 CaO 75g、流入速度 0.3m/s (最小流動化速度の 1.5 倍) の条件において最も高いベンゼン収率が得られた。ベンゼンを高効率及び選択的に得るためには、PET から生成した TPA

と CaO の反応が良好に進むこと、つまり TPA と CaO が一様に接触することが重要であることがわかった。

流動層内熱分解反応の解析 TG 実験から得られた反応モデルを TPA と CaO が接触した場合に TP-Ca が生成するように改善し、数値解析的に流動層内での PET 熱分解反応を検討した。その結果、流入速度が大きい程流動状態が良好であり、PET 粒子の昇温が大きく TPA の生成が促進され、TPA と CaO が接触しやすくなるため、TP-Ca の生成も促進されることがわかった。以上の結果から、CaO を添加した PET の熱分解において効率よくベンゼンを回収するには、TPA が良好に CaO と接触するようにしなければならないことがわかった。

結論 = 以上より、流動層による PET 熱分解において効率よくベンゼンを回収するには、TPA が良好に CaO と接触しなければならないことがわかった。そこで、PET 樹脂の熱分解油化においては、PET から TPA を生成する部分と、TP-Ca の生成・分解を行う部分にわたるプロセスが望ましいことが明らかとなった。さらに、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。