

# 1-12

## ポリエチレンテレフタレート of

### 熱分解に及ぼす金属塩の影響

(東北大院環境・東北大超臨セ/環境研<sup>\*</sup>) ○由良武志・吉岡敏明<sup>\*</sup>・奥脇昭嗣

**【概要】** ポリエチレンテレフタレート (PET) はボトルやフィルム、テープ、繊維などに使用される素材であり、各種リサイクル法の施行により回収システムが整備されつつある。一方、熱分解を主反応とする廃プラスチック油化施設では、PET の熱分解に伴い発生するテレフタル酸 (TPA) や安息香酸といった昇華性物質による配管の腐食が問題となっている。本研究では PET の熱分解に伴う昇華性物質の発生抑制、及び PET の熱分解油化に関する新規手法の構築を目指し、熱分解に及ぼす金属塩の影響について、各種金属塩との混合物を用いてその熱分解挙動や熱分解生成物を解析した。その結果、アルカリ土類金属塩との混合により昇華性物質の発生が抑制され、ベンゼンが高収率で高選択的に生成する事を明らかにした。

**【熱分解挙動の解析】** PET の熱分解に及ぼす金属塩の影響を明らかにする事を目的として、熱重量分析-質量分析装置 (TG-MS) を用いて PET と各種金属塩の混合物 (PET/M) を 50~900℃まで加熱し、その分解挙動を解析した。試料には PET と Ca(OH)<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>、Al(OH)<sub>3</sub> 及び Ba(OH)<sub>2</sub> をモル比で PET:金属塩=1:1 に調整したものを使用した。また PET/金属塩の分解反応時に中間体として生成する各種テレフタル酸金属塩 (TP-M) を合成し、昇温速度 5、10、20 及び 30℃/min で熱分解を行い、PET/M と比較検討した。5℃/min で熱重量分析を行った結果を Fig.1 に示す。二水和物である TP-Mg では 200℃、一水和物である TP-Al では 280℃で脱水が起き、TP-Ca は 540℃、TP-Mg は 580℃、TP-Al と TP-Ba は 600℃でベンゼンが生成した。これは Fig.2 に示すような 2 段階反応での脱炭酸による反応で、脱離した CO<sub>2</sub> は一度炭酸塩として固定された後、600℃付近でさらに CaCO<sub>3</sub> 及び MgCO<sub>3</sub> の脱炭酸により放出される。TP-Al を除く TP-M の分解温度は、Fig.1 に点線で示されているそれぞれの PET/M の分解温度と一致した。PET/Al(OH)<sub>3</sub> の分解温度は TP-Al の分解温度と殆ど一致せず、PET 単体の分解温度で大幅

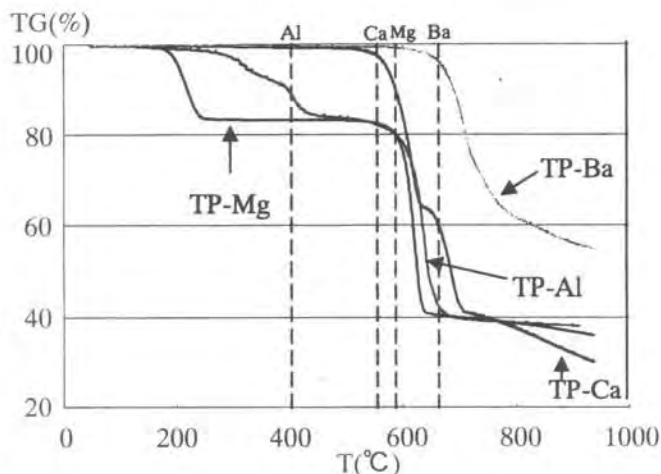


Fig.1 TG curves of PET/M at the heating rate of 5°C/min

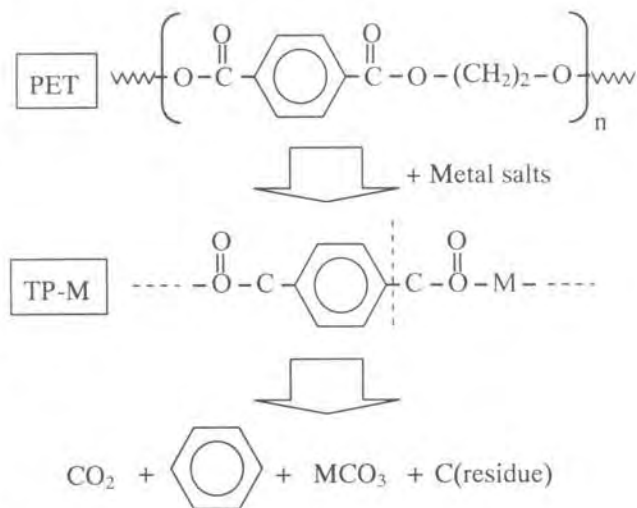


Fig.2 Scheme of thermal degradation reaction of PET/M

な重量減少が起きている。また、熱分解生成物の質量分析を行った結果、PET/Al(OH)<sub>3</sub> 以外の試料ではTPA や安息香酸の発生は認められず、ベンゼンの選択率が大幅に向上した。

**【生成物の分析】** 熱分解生成物の定量分析を目的として、石英管を使用した Fig.3 のような縦型の反応装置を作成し、He を流量 50 ml/min として、試料を連続的に投入し 700℃ で加熱した。そして熱分解生成物を液体窒素トラップとアルミガスパックで捕集し、GC-TCD 及び GC-FID で定量分析を行った (Table1)。

Al を除く TP-M 及び PET/M は双方とも PET 単体に比べてベンゼンの生成量が大幅に増加し、液体生成物中のベンゼンの選択率も向上した。特に PET/Ca(OH)<sub>2</sub> と PET/Ba(OH)<sub>2</sub> については、ベンゼン選択率がそれぞれ 85 mol%、及び 91 mol% に達した。また PET/M については固体残渣の減少も顕著であった。

TP-M のベンゼン選択率は TP-Mg が 82%、TP-Ca が 89%、TP-Ba が 95% と高く、PET/M の熱分解による

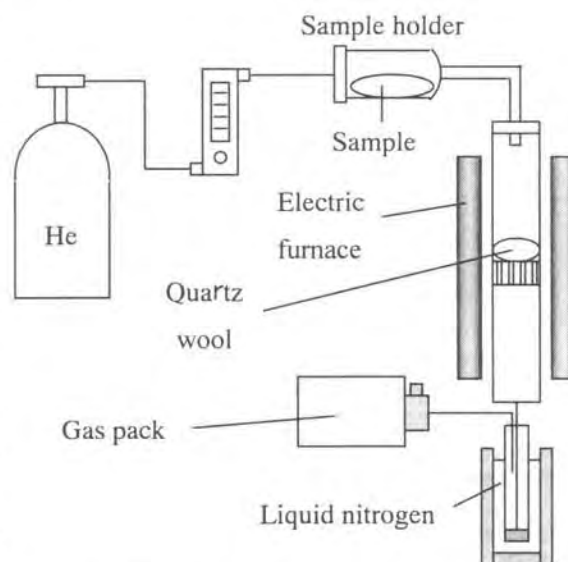


Fig.3 Sketch of the apparatus for pyrolysis

ベンゼンの生成が TP-M を経由している事を示している。しかし、無水物である TP-Ca と TP-Ba のベンゼン生成量はそれぞれ全炭素モル量の 27% と 22% であり、PET/Ca(OH)<sub>2</sub> の 36%、PET/Ba(OH)<sub>2</sub> の 52% に比べて低かった。これは金属塩の脱水により発生する水蒸気が TP-M の分解に寄与したためと考えられる。また、95% 水蒸気雰囲気下で同様の熱分解を行った場合、PET/Ca(OH)<sub>2</sub> については、ベンゼン選択率は 80mol%、生成量は 30% 程度に低下し、固体残渣が 25% に減少した。気体生成物が 30% 以上になった事から、残渣やベンゼンの減少は水性ガス反応や水蒸気改質反応によるものと推定される。

**【結言】** 以上の実験結果から、水酸化金属塩の添加により PET の熱分解における昇華性物質の発生を抑制し、ベンゼンを主成分とする油分に変換できる事を確認した。

Table1 Thermal degradation products of PET/M and TP-M at 700℃ (carbon mol %)

carbon mol %	PET/Metal salts					TP-M			
	None	Mg(OH) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	Ba(OH) <sub>2</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	TP-Mg	TP-Ca	TP-Ba	TP-Al
<b>Solid</b>	<b>49.77</b>	<b>35.78</b>	<b>31.74</b>	<b>32.25</b>	<b>31.87</b>	<b>61.18</b>	<b>58.43</b>	<b>61.24</b>	<b>72.33</b>
<b>Liquid(total)</b>	<b>33.14</b>	<b>31.83</b>	<b>45.65</b>	<b>56.96</b>	<b>46.59</b>	<b>22.38</b>	<b>34.23</b>	<b>26.09</b>	<b>13.97</b>
benzene	9.28	15.99	36.12	51.86	5.70	17.33	27.05	22.17	1.00
toluene	1.69	1.79	2.68	0.86	1.88	0.85	0.28	0.00	0.00
styrene	1.76	1.05	1.44	1.29	2.10	0.00	0.00	0.00	0.00
acetophenone	9.46	2.65	1.20	1.10	10.12	0.00	0.00	0.00	0.00
benzoic acid	3.58	0.00	0.00	0.00	3.69	0.00	0.00	0.00	4.72
1,1'-biphenyl	2.33	4.94	2.67	1.12	3.97	0.88	1.77	3.92	5.16
diphenyl-methanone	0.00	1.29	0.00	0.00	0.00	2.42	3.99	0.00	1.02
others	5.04	4.12	1.55	0.73	19.13	0.90	1.14	0.00	2.07
<b>Gas(total)</b>	<b>17.10</b>	<b>32.40</b>	<b>22.60</b>	<b>10.79</b>	<b>21.53</b>	<b>16.43</b>	<b>7.35</b>	<b>12.68</b>	<b>13.70</b>
carbon monoxide	8.45	10.55	5.60	7.40	9.09	5.43	4.46	11.67	6.42
methane	1.52	4.60	4.35	2.49	2.03	4.22	0.04	0.08	0.11
carbon dioxide	5.98	15.30	10.58	0.00	9.22	4.77	2.85	0.93	7.16
ethylene	1.05	1.85	1.93	0.33	1.18	1.87	0.00	0.00	0.00
ethane	0.08	0.09	0.15	0.00	0.01	0.14	0.00	0.00	0.00
<b>total</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

**【連絡先】** 吉岡敏明 [yoshioka@env.che.tohoku.ac.jp](mailto:yoshioka@env.che.tohoku.ac.jp) 022-217-7208