

(東北大院環、東北大超臨セ/環保研*)○伊東彩、吉岡敏明*、奥脇昭嗣

【概要】PET 材料として、X線用フィルム、磁気記録用テープ、プリペイドカード及びポリエステル生地を試料として用い、水酸化カルシウムを添加して He 雰囲気下、700℃において熱分解した。液体生成物としての炭素回収率及びベンゼン選択率は、X線用フィルムで、それぞれ 48C%から 56C%及び 48mol%から 61mol%となり、水酸化カルシウムを添加することでベンゼンを効率的に回収できることが明らかとなった。また水蒸気雰囲気下では、固体生成物が減少し、気体生成物が大幅に増加した。これは水性ガス反応及びシフト反応が進行し、固体生成物中の炭素残渣がガス化したためである。これにより PET 材料中の銀及びニッケルなどの有用金属を容易に回収できることが明らかとなった。

【緒言】繊維、フィルム及びプラスチックとしてポリエステルは大量に使用されている一方、資源循環のためのリサイクル技術の確立が求められている。ポリエステルの代表ともいえるポリエチレンテレフタレート(PET)は熱分解で、テレフタル酸や安息香酸などの昇華性物質が生成するため、原燃料化が困難である。そこで本研究では、PETをはじめとする様々なポリエステルの原燃料化において、昇華性物質の発生を抑制することを目的として水酸化カルシウムの添加効果を検討した。

【実験】試料には PET フレーク、X線用フィルム、磁気記録用テープ、プリペイドカード及びポリエステル生地を用いた。これらを 1 mm 角に破碎し、Ca(OH)₂をモル比で 5:1 に混合したものの(Ca(OH)₂/試料)を用い、He 雰囲気下及び水蒸気雰囲気下、反応温度 700℃において熱分解した。熱分解生成物のうち、液体生成物は GC-MS 及び GC-FID により定性及び定量した。気体生成物は GC-TCD により定性及び定量し、固体生成物は XRD により定性した。

【結果と考察】Ca(OH)₂/PET の熱分解 Fig.1 に PET フレーク単独及び Ca(OH)₂/PET を熱分解したときの液体生成物の GC-MS クロマトグラムを示す。その結果、PET フレーク単独ではベンゼン、アセトフェノン及びビフェニルを主とする 10 種類以上の物質が生成したのに対し、Ca(OH)₂/PET では主にベンゼン及びビフェニルが生成し、ベンゼン環回収率は 58C%から 84C%、ベンゼン選択率は 36mol%から 83mol%に向上した。これより Ca(OH)₂/PET の熱分解により、ベンゼンが選択的に生成し、通常、困難とされる PET の原燃料化が可能であることが明らかとなった。

Ca(OH)₂/PET 材料の熱分解 Fig.2 にそれぞれの PET 材料単独及び Ca(OH)₂/PET 材料を 700℃、He 雰囲気下で熱分解したときの固体生成物、液体生成物及び気体生成物を、Table 1 には、液体生成物としての炭素回収率及びベンゼン選択率を示した。また収支はすべて炭素を基準に規格化しており、Ca(OH)₂の分解によって生

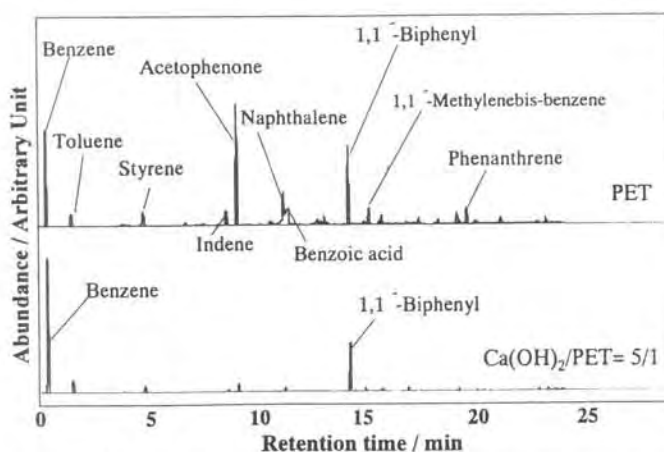


Fig.1 GC-MS total ion chromatogram for the thermal decomposition products of PET and Ca(OH)₂/PET=5/1 in He atmosphere at 700 °C

成する CaO 及び CaCO₃ は考慮に入れていない。ポリエステル生地の熱分解では、水酸化カルシウム添加の影響はあまり認められないが、その他の Ca(OH)₂/PET 材料では、液体生成物が増加し、固体生成物が減少した。また炭素回収率は、X線用フィルムで 48C%から 56C%、ビデオテープで 33C%から 59C%及びプリペイドカードで 52C%から 58C%とそれぞれ向上した。またベンゼン選択率はX線用フィルムで 61mol%、ビデオテープで 71mol%、プリペイドカードで 66mol%及びポリエステル生地で 65mol%と全ての PET 材料において向上した。以上より PET 同様、金属などの不純物を含んだ PET 材料についても炭素回収率及びベンゼン選択率が向上し、効率よくベンゼンを回収できることが明らかとなった。

PET 材料の熱分解における雰囲気の影響 Table 2 に Ca(OH)₂/PET 材料を 700℃、He 雰囲気下及び水蒸気雰囲気下で熱分解したときの定量結果を示す。また固体生成物とは、材料中の PET 以外の無機混合物を指し、Ca(OH)₂ の分解によって生成する CaO 及び CaCO₃ は考慮に入れていない。水蒸気雰囲気下では、どの試料においても液体生成物の

収率に顕著な差は認められなかったが、固体生成物は減少し、気体生成物は大幅に増加した。特に気体生成物の増加は著しく、X線用フィルムは 33wt%から 56wt%、プリペイドカードは 32wt%から 41wt%、ビデオテープは 37wt%から 56wt%と増加した。また X線用フィルムでは固体分が 8wt%に減少した。これは水蒸気の増加により、水性ガス反応及びシフト反応が進行し、固体生成物中の炭素残渣がガス化したためと考える。

吉岡敏明 yoshioka@env.che.tohoku.ac.jp 022-217-7208

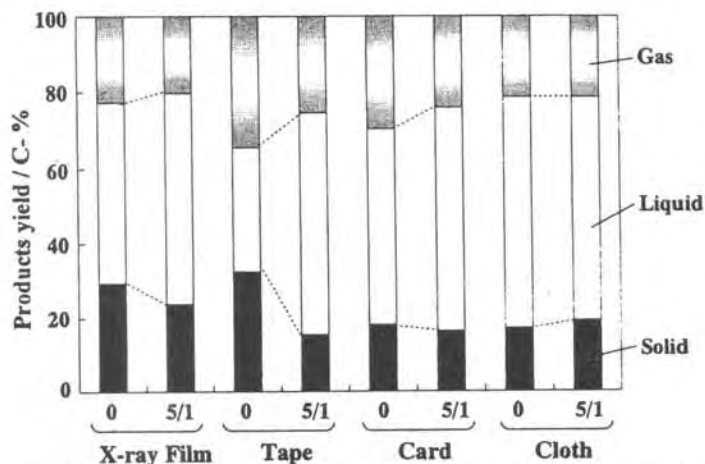


Fig.2 Distribution of products from PET materials and Ca(OH)₂/PET material on thermal decomposition in He atmosphere at 700 °C

Table 1 Recovery of carbon as liquid compounds and selectivity of benzene on thermal decomposition of PET materials in He atmosphere at 700 °C

PET material	Ca(OH) ₂ / PET material	Recovery of carbon as liquid compounds / mol%	Selectivity of benzene / mol%
X-ray Film	0	47.9	47.9
	5/1	56.3	60.7
Tape	0	33.1	62.1
	5/1	58.9	70.8
Card	0	52.1	52.0
	5/1	59.7	65.9
Cloth	0	61.5	46.0
	5/1	57.0	65.4

Table 2 Thermal decomposition products in He and He+steam atmosphere at 700°C

Ca(OH) ₂ /PET material	Ca(OH) ₂ /Film		Ca(OH) ₂ /Card		Ca(OH) ₂ /Tape	
	He	He + steam	He	He + steam	He	He + steam
Solid / wt%	28.2	8.2	35.8	27.1	29.7	13.6
Liquid / wt%	38.6	35.4	32.0	32.4	33.5	30.5
Benzene	18.9	18.0	17.5	17.1	20.1	17.2
Toluen	2.6	1.7	2.0	1.3	1.5	1.1
Acetophenon	2.5	4.2	2.5	4.3	1.8	7.2
1,1-Biphenyl	3.7	3.7	3.5	3.7	3.2	2.0
Others	10.9	7.8	6.6	5.9	6.9	3.1
Gas / wt%	33.2	56.3	32.1	40.5	36.8	55.9
Carbon monoxide	9.1	4.4	8.1	3.6	9.2	5.7
Carbon dioxide	18.0	46.5	19.0	33.7	21.6	46.1
Others	6.2	5.4	5.1	3.2	6.1	4.1
SUM	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0