

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月7日現在

機関番号：32641

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651075

研究課題名（和文） アンモニアをキー物質とするゼロエミッション化

研究課題名（英文） Development of zero-emission process with ammonia

研究代表者

船造 俊孝 (FUNAZUKURI TOSHITAKA)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：60165454

研究成果の概要（和文）：

熱水条件下の希薄アンモニアあるいはアミン水溶液をポリエステルやポリカーボネート樹脂と接触させることにより、これらの樹脂のモノマー化を行い、ほぼ理論収率に近いモノマー収率を得た。モノマー収率を基準とした反応率は、表面反応モデルで記述でき、種々の反応条件における反応速度を求めた。本反応系は塩基性下での加水分解が主ではなく、アンモニア/アミンの反応剤としての働きによることを実験的に明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Polyesters and polycarbonates were subjected to an aqueous ammonia or amine solution under subcritical conditions, and were converted to their monomers at relatively high yields, nearly the same as theoretical values. The reaction rates were represented by a surface reaction model, and the rate constants were determined at various reaction conditions. It has been clarified experimentally that this reaction is attributed not to alkali hydrolysis but to reactivity of ammonia or amine.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2012年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境技術・環境材料

キーワード：アンモニア、熱水、ポリエステル、ポリカーボネート、ケミカルリサイクル、モノマー化

1. 研究開始当初の背景

メタン発酵は雑多な有機物である低品位有機物をメタンに変換できる有力な資源化法であるが、たんぱく質等の窒素分はアンモニアに変換されるため、反応の進行とともに生成するアンモニアは発酵槽内の pH を上昇させ、発酵阻害

となる。そのため、メタン発酵プロセスでは如何に効率的にアンモニアを除去するかが、プロセス設計の要点となっている。また、生成されたアンモニアの中和処理のための費用がプロセス全体の経済性を低下させている。

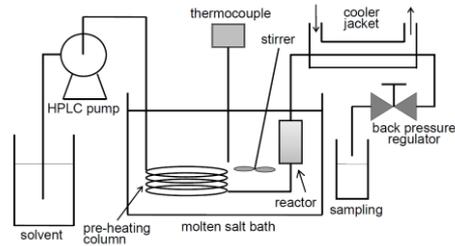


図1 半回分式反応装置概要

日本の国土は化学肥料の過剰使用により窒素過多であるため、中和処理により生成するアンモニウム塩の経済性は低く、輸出には輸送費等を考えると見合わない。一方、酸化処理や超臨界水酸化、触媒酸化などアンモニアの分解処理は過酷な反応条件や強力な酸化剤を要し、現実的ではない。よって、廃棄されるアンモニアは厄介な生成物であり、ほとんど工業原料としては用いられてこなかった。下水汚泥処理やメタン発酵時に生成するアンモニアを求核剤としてケミカルリサイクルの反応溶媒として利用できれば、環境負荷の低減や窒素化合物についてのゼロエミッション化が可能となる。

2. 研究の目的

本研究では、アンモニアあるいはアミンの水溶液を合成ポリエステル類やポリカーボネートのモノマー化のための、反応溶媒としての有効性を実証することを目的とする。

3. 研究の方法

モノマー化実験は小型回分式反応器と図1に示す半回分式（ポリマーは固定、反応液は連続供給）反応器を用いた。

半回分式装置は HPLC ポンプで反応溶媒を送り、予熱カラム、反応管、冷却管、背圧弁を経て反応液を採取する構造となっている。ペレット状の試料(ポリエチレンテレフタレート(PET)あるいはポリカーボネート(PC))を室温のステンレス製の反応管（容積 3.6 mL）内に仕込み、流路内に反応管を取り付けた。あらかじめ流路内を反応溶媒で満たし、一定温度に保った熔融塩浴の中に予熱カラム、反応管を同時に入れ、その入れた時点を反応開始とした。反応溶媒は HPLC ポンプにより、予熱カラム、反応管に供給した。反

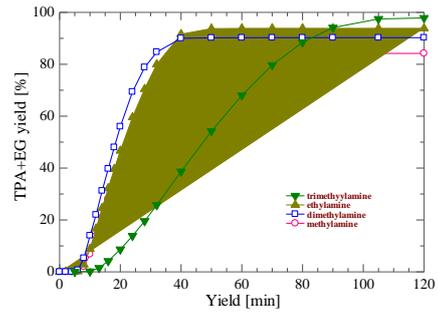


図2 モノマー (TPA と EG) の合計収率の経時変化についてのアミンの種類の比較(200°C, アミン濃度 0.6 mol/kg)

応管から流出した反応液は冷却管を通過時に急冷され、反応を停止させた。背圧弁により管内の圧力を一定に保ち、その背圧弁から反応液を短い時間で 2 min 毎、長い時間で 4 ~ 15 min の間隔で採取した。反応液の pH を調整した後、純水で希釈し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)により、生成物の定性、定量を行った。このとき、検出器にはテレフタル酸(TPA)およびビスフェノール A (BPA) は UV 検出器で、エチレングリコール(EG)は RI 検出器で検出した。また、すべての実験で反応が終了した時、反応管内に固体残渣は確認されなかった。

回分式反応器は内容積 3.6mL で、ステンレス製パイプの両端をスウエージロックキャップで閉じたものである。所定量のペレット状の試料 (PET あるいは PC) と反応溶媒を仕込み、アルゴンで中の空気をパージした後、反応管を閉じた。あらかじめ設定温度に保たれている熔融浴に反応管を浸し、反応を開始させた。反応管内に設置した熱電対により、反応管を熔融塩浴に投入してから 2 min 以内に設定温度に達していることを確認した。所定時間経過後、熔融塩浴から反応管を取り出し、水で急冷、内容物を取り出した。内容物は半回分式反応器の場合と同様に分析を行った。

4. 研究成果

(1) PET の場合

図2に 200°C, アミン濃度 0.6 mol/kg と一定にした場合の、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミンの場合のモノマー収率を示す。

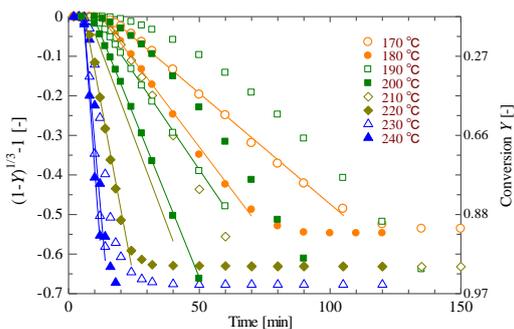


図3. 0.6 mol/kg トリメチルアミン水溶液を用いた PET の解重合の場合の $[(1-y)^{1/3} - 1]$ の経時変化

いずれの場合もモノマー収率は 80%以上となり、特に、トリメチルアミンの場合、反応速度は遅いが、収率は 95%以上得られた。これは、トリメチルアミンの反応性は他のアミンより高くはないが、ポリマーとアミンとの中間生成物の安定性が他のアミンとは異なり、副生成物の収率が低く、結果としてモノマー収率が高くなったと考えられる。

反応速度はポリマーペレット表面で起こると仮定すると、

$$(1-y)^{1/3} - 1 = -\frac{k}{3}(t-t_i) \quad (1)$$

ここで、 y はモノマー合計収率[-], t と t_i はそれぞれ反応時間と誘導時間、 k は反応速度である。

図3は 0.6mol/kg トリメチルアミン水溶液の場合の各反応温度における $(1-y)^{1/3} - 1$ の経時変化を示す。いずれの温度においても反応率 y が 0.90 付近まで直線で近似でき、(1)式が有効であることがわかる。

(2) ポリカーボネートの場合

アンモニアの効果として、その塩基性ではなく反応性に起因することを半回分式反応器を用いて実験的に示した。

図4に 160°Cにおいて、1.2 mol/kg 硫酸アンモニウムと 0.6~2 mol/kg の NaOH 水溶液を流量 1.5 mL/min で反応器の上流の流路内で混合させ 0.3~1.0 mol/kg のアンモニア分子を発生させ、このアンモニアと PC との反応を行った際の BPA 収率の経時変化を示す。混合させる NaOH 濃度の増加に伴い、反応速度は増加した。1 mol/kg NaOH の場合の BPA 収率の経時変化は 1 mol/kg アンモニア水溶液の場合とほぼ同じであり、 $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ aq. と NaOH aq. との混合により、NaOH 濃度

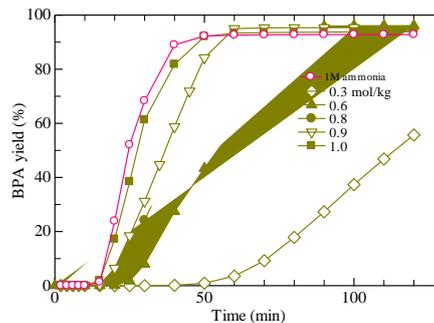


図4 BPA 収率の経時変化(160°C, 0.6 mol/kg $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4 + 0.3 \sim 1.0$ mol/kg NaOH aq.)

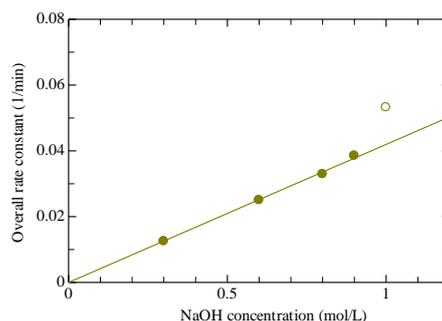


図5 160°Cにおける総括反応速度に及ぼす 0.6 mol/kg $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ aq. と混合する NaOH 濃度の影響

とほぼ同等の NH_3 が生成すると考えられる。図5は総括反応速度定数に及ぼす混合させる NaOH 濃度の依存性を示す。1 mol/kg NaOH の場合を除いて、混合させる NaOH 濃度に比例して、反応速度定数は増加した。よって、PC との反応は溶液中のアンモニア分子の量に比例し、アンモニウムイオンの量とは関係しないことが分かった。

(3) まとめ

ポリエチレンやポリカーボネートのモノマー化として、種々の方法が提案されているが、アンモニアやアミンを含む熱水条件下で行った研究は、本研究グループのみと考えられる。本方法は比較的温和な条件で、反応剤の濃度は低いがモノマー収率は高く、優れたモノマー化法である。多くの場合、ポリマーを有機溶媒で可溶化させて解重合反応を進行させるが、本反応は水溶液中でポリマーの融点以下の反応温度で行う。ポリマーを溶解させなくても、比較的速い反応速度が達成できる。さらに、水溶液のため生成モノマーの溶解度は低く、モノマーは反応器下部に堆積するため、反応後の反応溶媒とモノマーの分離も比較的容易である。よって、本プロセス

は大量に生成するアンモニア水溶液やアミン水溶液の再利用を可能とする。

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- 1) K. Hatakeyama, T. Kojima, T. Funazukui, "Chemical recycling of polycarbonate in dilute aqueous ammonia solution under hydrothermal Conditions, Chemical recycling of polycarbonate in dilute aqueous ammonia solution under hydrothermal conditions," *J. Material Cycles and Waste Management*, (2013), in press. (査読有)
DOI: 10.1007/s10163-013-0151-8
- 2) N. Wakabayashi, T. Kojima, T. Funazukuri, "Recovery of terephthalic acid and ethylene glycol from poly(ethylene terephthalate) under hydrothermal conditions of aqueous trimethylamine solution," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 5699-5704 (2012). (査読有)
DOI: 10.1021/ie202885u

[学会発表] (計 10 件)

- 1) 大下春菜, 若林奈都美, 田口実, 船造俊孝, "熱水条件下のメチルアミン水溶液を用いたポリカーボネートの解重合," 化学工学会第 78 年会, 2013 年 3 月 17 日, 大阪.
- 2) 船造俊孝, 小島智春, "希薄アミン水溶液によるポリカーボネートのモノマー化," 高分子学会グリーンケミストリー研究会, 2012 年 8 月 24 日, 東京.
- 3) 若林奈都美, 船造俊孝, "希薄トリメチルアミン水溶液を用いたポリエチレンテレフタレーターのモノマー化," 高分子学会グリーンケミストリー研究会, 2012 年 8 月 23 日, 東京.
- 4) 若林奈都美, 小島智春, 船造俊孝, "ポリエチレンナフタレーターの解重合反応におけるアミン熱水の効果," 化学工学会第 77 年会, 2012 年 3 月 16 日, 東京.
- 5) 小島智春, 若林奈都美, 船造俊孝, "ポリカーボネートの水熱解重合反応における添加アミン種の比較," 化学工学会第 77 年会, 2012 年 3 月 15 日, 東京.

6) 若林奈都美, 小島智春, 船造俊孝, "熱水条件下でのアミン水溶液によるポリエチレンテレフタレーターの解重合," 化学工学会第 43 回秋季大会, 2011 年 9 月 15 日, 名古屋.

7) 小島智春, 若林奈都美, 船造俊孝, "強塩基性熱水を用いたポリカーボネートの解重合反応におけるアミン添加の効果," 化学工学会第 43 回秋季大会, 2011 年 9 月 15 日, 名古屋.

8) T. Kojima, N. Wakabayashi, T. Funazukuri, "Hydrothermal conversion of polycarbonate to bisphenol A in an aqueous amine solution," Super Green 2011 (International Conference on Supercritical Fluids), 2011 年 8 月 28 日, 北京.

9) N. Wakabayashi, T. Kojima, T. Funazukuri, "Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) in hydrothermal amine solutions," Super Green 2011, 2011 年 8 月 28 日, 北京.

10) T. Funazukuri, "Dilute aqueous amine solution under hydrothermal conditions as a reaction media for depolymerization of polyesters and polycarbonate," Super Green 2011, 2011 年 8 月 27 日, 北京.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 希釈アミン水溶液によるポリエステル類のケミカルリサイクル法
発明者: 船造俊孝, 小島智春, 若林奈都美
権利者: 学校法人 中央大学
種類: 特許
番号: 特許出願 2011-193313
出願年月日: 平成 23 年 9 月 5 日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

船造俊孝 (FUNAZUKURI TOSHITAKA)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：6 0 1 6 5 4 5 4

(2) 研究分担者 なし

()

研究者番号：

(3) 連携研究者 なし

()

研究者番号：