

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 4月30日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2012

課題番号：21241018

研究課題名（和文）複合材料からの無機・有機原料の同時フィードストックリサイクル

研究課題名（英文）Feedstock recycling of organic and inorganic materials from plastic-metal composites

研究代表者

吉岡 敏明 (YOSHIOKA TOSHIAKI)

東北大学・大学院環境科学研究科・教授

研究者番号：30241532

研究成果の概要（和文）：

無機材料とプラスチックの双方を効果的にリサイクルする熱分解油化プロセスの開発を目的とし検討を行った。固定床反応装置および流動床反応装置を用いて、PET および PC 等の樹脂および複合材料から熱分解油および金属の双方を回収できる事を明らかとした。熱分解する際の熱分解温度および試料供給速度の検討、触媒の機能化により、炭素残渣および昇華性物質の生成を抑制し、油化率の向上も達成された。

研究成果の概要（英文）：

Plastics such as PET, PC and plastic-metal composites were thermally decomposed using fixed-bed and fluidized-bed reactors, which showed that it is possible to recover organic and inorganic materials simultaneously.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	8,800,000	2,640,000	11,440,000
2010年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
2011年度	9,500,000	2,850,000	12,350,000
2012年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
年度			
総計	35,300,000	10,590,000	45,890,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：(分科) 環境学 (細目) 環境技術・環境材料

キーワード：リサイクル、フィードストック、複合材料、無機・有機原料、ポリエチレンテレフタレート

### 1. 研究開始当初の背景

廃棄物の中でも、金属材料などの無機材料については精錬などこれまでに蓄積された技術によって対応でき、現在も様々なリサイクルプロセスが実施されている。一方、プラスチックについてはマテリアルリサイクルの他、油化、ガス化やモノマー化などのフィードストックリサイクルに関する技術開発が行われているが、プラスチックのみが対象となり、複合化されている無機材料への対応

は極めて困難であった。これはマテリアルリサイクルにしる、あるいはフィードストックリサイクルにしる、有機材料であるプラスチックと機能化のために複合化されている無機材料はリサイクル製品としてみる場合には互いに不純物として扱われるためである。しかし、プラスチックも無機材料も有用な資源としてリサイクルされるべきであり、双方を効果的にリサイクルするプロセス開発が必要であった。

## 2. 研究の目的

本研究では、複合材料から無機・有機原料の双方を回収する手法として、熱分解油化に着目した。熱分解法による無機・有機原料同時回収プロセスを開発するため、プラスチックの油化、触媒の機能化に関する基礎研究を行い、新規リサイクル手法の確立を目的とした。さらに、新規リサイクル手法と既存産業プロセス（石油精製、金属精錬等）を融合させた新しいフィードストックリサイクルの概念の構築を目的とした。

## 3. 研究の方法

プラスチック（PE, PP, PS, PET, PC）の熱分解油化に関する知見を得るため、固定床反応装置（Fig.1）および流動床反応装置（Fig.2）を使用し、種々のプラスチックの熱分解油化を行った。

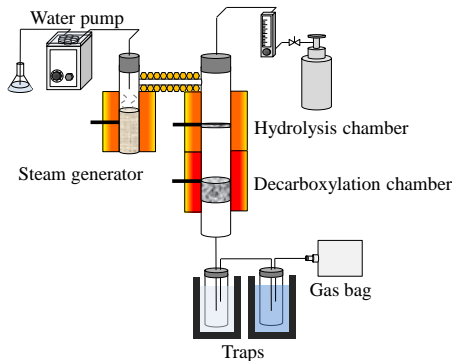


Fig.1 固定床反応装置

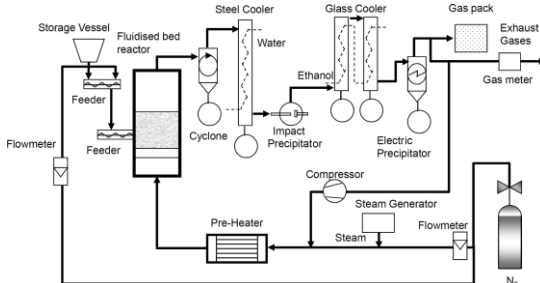


Fig.2 流動床反応装置

PET は熱分解により昇華性物質であるテレフタル酸（TPA）を生成するため、油化が困難である。しかし、本研究では、一段目で PET を水蒸気により加水分解し、選択的に TPA を生成、二段目で、充填した CaO と TPA を接触させ、選択的にベンゼンへと分解する二段反応を検討した。水蒸気による加水分解反応は 400 °C 以上で行うため、熱分解反応も併発しベンゼン収率・純度低下の原因となる。従って、PET 水蒸気分解時の加水分解と熱分解の寄与率を算出するため、<sup>18</sup>O 同位体標識水を用いて反応割合を算出した。続いて、PET 油化の触媒である酸化カルシウム（CaO）の添加効果、油化率向上のために反

応温度、試料供給速度等の影響を調査した。

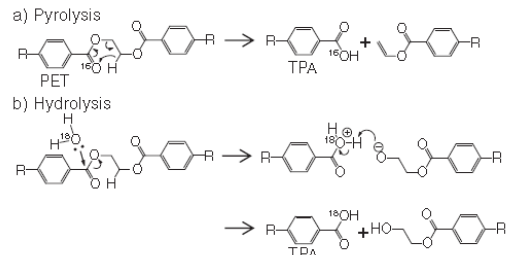
プラスチック単体および複数種のプラスチックからなる混合プラスチックの熱分解挙動の観察、混合による影響、熱分解に及ぼす反応温度および試料供給速度等の操作因子に関して検討した。

複合材料として金属複合 PET からの金属・有機原料の同時回収試験を行った。一段目の加水分解により樹脂を分解すると同時に金属を固体として分離し、加水分解で生成した TPA は触媒層に充填した CaO と反応することにより、選択的にベンゼンへと分解した。

いずれの実験においても、回収した無機・有機原料はガスクロマトグラフィー（GC-FID, TCD, MS, ECD）、スペクトル解析（ICP-AES, FT-IR, XRD, NMR 等）、表面分析（SEM, BET）により評価を行った。

## 4. 研究成果

PET の水蒸気分解時の加水分解と熱分解の寄与率を算出するため、<sup>18</sup>O 同位体標識水蒸気雰囲気下で PET を分解した。同位体標識水蒸気雰囲気下では熱分解と加水分解反応は Scheme 1 に示す通り進行するため、生成する TPA の分子量の違いから、反応割合を算出した。水蒸気割合の増加に伴い加水分解の割合が増加したものの、依然として熱分解の割合が大きい事が確認された（Fig. 3）。



Scheme 1 <sup>18</sup>O 同位体標識水蒸気雰囲気下における PET の a)熱分解反応、b)加水分解反応

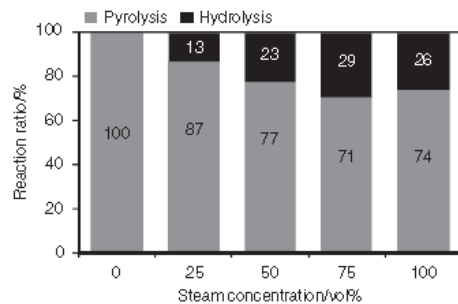


Fig.3 熱分解および加水分解割合に及ぼす水蒸気濃度の影響（400 °C）

そこで、PET を連続的に供給し、加水分解を促進する方法に切り替えると同時に、触媒である CaO の添加効果を検討した。さらに、

反応温度や供給速度の影響、熱分解メカニズムに関する検討を行った。その結果、最大で74%のベンゼン収率、97wt%のベンゼン純度を有する熱分解油が得られた (Fig.4)。さらに、PET の分解過程で、TPA と CaO が反応して中間体であるテレフタル酸カルシウム (TP-Ca) を生成することも明らかになった (Scheme 2)。TPA と CaO の反応においては、最大で 86%のベンゼン収率、熱分解油のベンゼン純度は 99%以上となった。

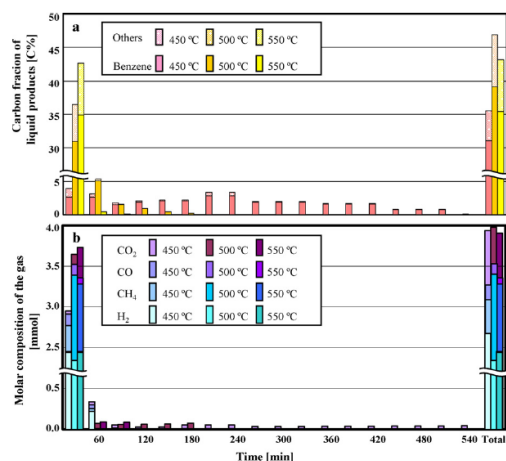
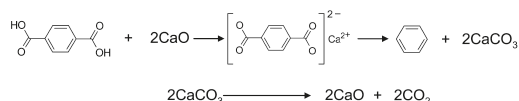


Fig.4 種々の熱分解条件におけるベンゼン生成挙動の変化



Scheme 2. TP-Ca を経由するベンゼン生成機構

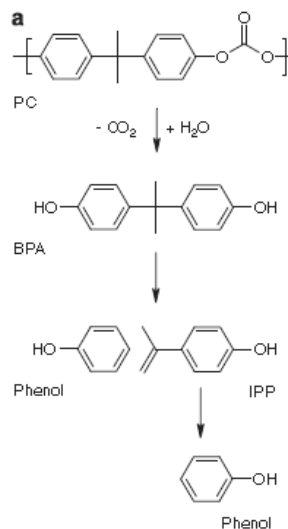
続いて、同じ縮合系プラスチックであるポリカーボネート (PC) の熱分解を検討した。PET の油化に効果のあった CaO に加え、同じアルカリ土類金属である酸化マグネシウム (MgO) の添加効果も検討した。その結果、PC の場合、CaO よりも MgO の方が PC の分解を促進することが明らかとなり、最大で 91%のビスフェノール A (BPA) が回収できた (Table 1)。

Table 1 CaO および MgO 添加による PC の熱分解生成物

	300°C		500°C	
	MgO 60 min	CaO 60 min	MgO 30 min	CaO 30 min
BPA (%)	91	59	10	10
Phenol (%)	24	11	77	63
IPP (%)	12	2	44	39
Phenol from BPA	12	2	53	43.5
Phenol from TPP	12	9	15	15
Phenol from IPP	0	0	9	4.5
Lost BPA yield	3	39	37	46.5

Abbreviations: BPA, bisphenol A; IPP, 4-isopropenyl phenol; TPP, triphenyl phosphate; WEEE, waste electrical and electronic equipment.

温度の増加に伴い BPA の割合が減少し、フェノールの生成量が増加したことから、本反応では Scheme 3 に示す反応が進行していると考えられる。一般的に MgO は CaO よりも表面塩基強度が弱く、BPA の分解が抑制されたために、高い BPA 収率が得られたと考えられる。



Scheme 3. PC の分解による BPA およびフェノールの生成機構

混合樹脂の熱分解油化についても検討を行った。PE、PP、PS は比較的容易に熱分解する一方で、PET は昇華性物質である TPA を生成し、油化されなかった。それは、他樹脂と混合した場合においても同様の結果となった。流動床反応装置に用いる流動媒体として、珪砂 (SiO<sub>2</sub>) を用いた場合には、PET の分解はほとんど促進されなかった。しかし、CaO を流動媒体とすることにより、PET の分解は促進され、混合樹脂から得られる油分も増加することが明らかとなった。また、反応温度の増加に伴い生成物が低分子化するためガス化し、油分が減少することも確認された (Fig.5)。油化率は 600 °C で最大の 50% となり、メタン、エチレン、プロピレンを主生成物とする 43%の気体生成物も回収された。

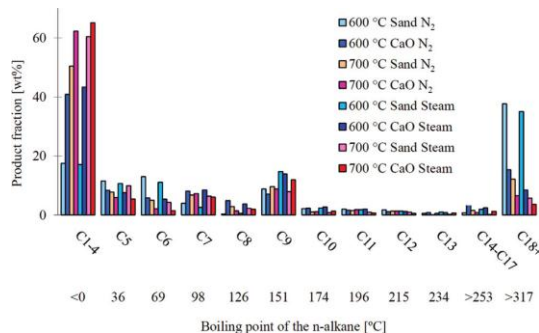


Fig.5 混合樹脂の熱分解生成物分布

金属複合 PET として、X 線フィルム (PET+Ag)、ビデオテープ (PET+ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) およびプリペイドカード (PET+ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al) を採択した。これらの試料は、一段目の加水分解により PET 分のみ加水分解され、金属は固体として残留した。加水分解により生成した TPA は二段目に充填した CaO と反応することにより、選択的にベンゼンへと分解した。いずれの試料へも CaO は効果的に働いた。また、樹脂中に含まれている金属の触媒作用も合わせて検討した。その結果、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に TPA の脱炭酸を僅かに促進する効果が見いだされたものの、生成物収率に大きな差異はみられなかった。従って、熱分解油回収に及ぼす影響はほとんど無いと考えられる。

金属の回収率は平均で 90%以上となり、金属は反応前後で結晶構造を保持し、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は反応後も磁性を保持し、TiO<sub>2</sub> もアナターゼ型構造のままであった (Fig. 6)。回収金属は製品に含まれている状態よりも濃縮され、金属原料として十分利用できる含有量であった。

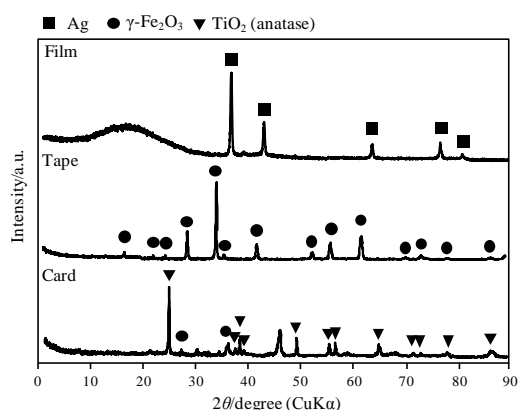


Fig. 6 加水分解後の金属含有残渣の XRD スペクトル

以上、加水分解の解析、単体樹脂の熱分解油化、混合樹脂の熱分解油化および金属複合 PET の熱分解を学術的に検討することにより、複合材料の熱分解法によるリサイクルプロセス構築に向けた数多くの知見を獲得したと同時に、既存の産業プロセスと融合できる可能性を見いだせた。熱分解油は既存の石油精製プロセスへと供給でき、回収金属は既存の金属精錬プロセスへと供給できる品位である。従って、本研究の目的であった新規リサイクルプロセスと既存の産業プロセスを融合した新しいフィードストックリサイクルの概念を構築することができた。

##### 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 14 件)

- 1). Shogo Kumagai, Yuto Morohoshi, Guido Grause, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, Novel Approach for Determining the Proportions of Pyrolysis and Hydrolysis in the Degradation of Poly(ethylene terephthalate) in <sup>18</sup>O-Labeled Steam, *Chemistry Letters*, **42**, 212-214 (2013). 査読有.
- 2). Guido Grause, Alfons Buekens, Yusaku Sakata, Akitsugu Okuwaki, Toshiaki Yoshioka, Feedstock recycling of waste polymeric material, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **13**, 265-282 (2011). 査読有.
- 3). Guido Grause, Shotaro Matsumoto, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, Pyrolysis of Mixed Plastics in the Fluidized Bed of Hard Burnt Lime, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**, 5459-5466 (2011). 査読有.
- 4). Guido Grause, Tomohiko Handa, Tomohito Kameda, Tadaaki Mizoguchi, Toshiaki Yoshioka, Hydrolytic Degradation of Poly(ethylene terephthalate) in a Pyrolytic Two Step Process in Order to Obtain Benzene Rich Oil *Journal of Applied Polymer Science*, **120**, 3687-3694 (2011). 査読有.
- 5). Guido Grause, Tomohiko Handa, Tomohito Kameda, Tadaaki Mizoguchi, Toshiaki Yoshioka, Effect of Temperature Management on the Hydrolytic Degradation of PET in a Calcium Oxide filled tube reactor, *Chemical Engineering Journal*, **166**, 523-528 (2011). 査読有.
- 6). Shogo Kumagai, Guido Grause, Tomohito Kameda, Tatsuo Takano, Hideki Horiuchi, Toshiaki Yoshioka, Improvement of the Benzene Yield During Pyrolysis of Terephthalic Acid Using a CaO Fixed-bed Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**, 6594-6600 (2011). 査読有.
- 7). Guido Grause, Norihiro Tsukada, William J. Hall, Tomohito Kameda, Paul T. Williams, Toshiaki Yoshioka, High Value Products from the Catalytic Hydrolysis of Polycarbonate Waste, *Polymer Journal*, **42**, 438-442

- (2010). 査読有.
- 8). Guido Grause, Katsuya Sugawara, Tadaaki Mizoguchi, Toshiaki Yoshioka, Pyrolytic hydrolysis of polycarbonate in the presence of earth-alkali oxides and hydroxides, *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 1119-1124 (2009). 査読有.

[学会発表] (計 2 4 件)

- 1). Shogo Kumagai, Guido Grause, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, Feedstock Recycling of Organic and Inorganic Materials by Thermal Decomposition of Metal-Containing Plastics, *The 12th Expert Meeting on Solid Waste Management in Asia and Pacific Islands (12th SWAPI)*, Tokyo, Japan [2013.2.27].
- 2). Shogo Kumagai, Guido Grause, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, Recovery of Organic and Inorganic Materials by Thermal Decomposition of Metal-Containing Poly(ethylene terephthalate), *3rd & 4th International Symposium of Environmental Leader*, Xi'an and Shanghai, China [2012.11.12].
- 3). Guido Grause, Yuto Morohoshi, Shogo Kumagai, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, Kinetic Investigation of Pyrolysis and Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate), *19th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis*, Linz, Austria [2012.5.24].
- 4). Shogo Kumagai, Guido Grause, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, Feedstock Recycling of Organic and Inorganic Materials from Solid Waste, *The 2nd International Symposium of Environmental Leader*, Ho Chi Minh, Viet Nam [2011.12.15].
- 5). Shogo Kumagai, Guido Grause, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, Simultaneous silver and benzene recovery from X-ray film, *6th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (ISFR2011)*, Toledo, Spain [2011.10.6].
- 6). Shogo Kumagai, Guido Grause, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, Improvement of the benzene yield from the pyrolysis of terephthalic acid using CaO, *2010 International*

*Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010)*, Hawaii, USA [2010.12.18].

- 7). Shotaro Matsumoto, Guido Grause, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, Pyrolysis of mixed plastics in the fluidized bed using hard burnt lime as bed material, *The 5th International Symposium on Feedstock and Mechanical Recycling of Polymeric Materials (ISFR2009)*, Chengdu, China [2009.10.12].

[図書] (計 2 件)

- 1). 熊谷将吾, 吉岡敏明, 2 編の 3. プラスチック系材料の処理技術, リサイクル・廃棄物事典, 産業調査会事典出版センター, p.111-120 (2012) ISBN 978-4-88282-580-7.
- 2). 熊谷将吾, 吉岡敏明, 3 編の 2. プラスチック分解のための科学リサイクル・廃棄物事典, 産業調査会事典出版センター, p.249-257 (2012) ISBN 978-4-88282-580-7.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)  
該当無し

○取得状況 (計 0 件)  
該当無し

[その他]

ホームページ等  
東北大学大学院環境科学研究科 吉岡研究室ホームページ  
<http://www.che.tohoku.ac.jp/~env/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者  
吉岡 敏明 (YOSHIOKA TOSHIAKI)  
東北大学・大学院環境科学研究科・教授  
研究者番号: 30241532

(2) 研究分担者  
亀田 知人 (KAMEDA TOMOHITO)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 60333895

Grause Guido (GRAUSE GUIDO)  
東北大学・大学院環境科学研究科・助教  
研究者番号: 60570017