

# 資源・物質循環型社会の実現を目指して

Aim for the realization of resources-material recycling society

教授 吉岡 敏明  
Professor Toshiaki Yoshioka



助教 亀田 知人  
Assistant Professor Tomohito Kameda



## 1. Techniques of Chemical Recycling for the Production of Benzene and Carbon from Waste PET

Aim of the research is the recovery of chemicals from waste plastics. The pyrolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) leads mainly to carbon and gases without any economic benefit. Terephthalic acid can be obtained in the presence of steam and used again for the production of PET. When steam is used in the presence of calcium oxide, high yields of benzene are produced. Benzene is a feedstock for the production of important compounds as styrene and phenol.

## 2. Wet Dechlorination Treatment of Waste Plastics Containing Chlorine

We have examined the advanced dechlorination of poly(vinyl chloride) (PVC) and its chemical modification by nucleophilic substitution. The efficiency of the dechlorination of flexible PVC in a NaOH/EG solution was increased by using a ball mill during the reaction. Cl was substituted in solution by several nucleophilic agents. The yields were about 20% for KSCN, NaOH, and NaN<sub>3</sub>. The FT-IR spectra of the products confirmed the elimination of Cl from PVC and the substitution by a nucleophile.

## 3. Fermentative Hydrogen Production from Food Waste Without Inocula

In the recent years, a recycling-oriented society was promoted, but incineration is still the most used way for the treatment of organic wastes such as food. However, incineration causes high energy consumption due to the high moisture content of the input material. In order to achieve higher energy efficiency in the treatment of biomasses, fermentation for hydrogen is considered as an alternative method for disposing of organic waste. We have investigated the improvement of hydrogen recovery efficiency, and have developed a stable process design for the fermentation of organic wastes in this laboratory.

## 4. Application of Mg-Al Layered Double Hydroxide (Mg-Al LDH) for the Wastewater Treatment

The Mg-Al LDH can intercalate various inorganic and organic anions into the interlayers. We have attempted to modify the interlayers with organic anions, and have expected to take up heavy metals and hazardous organic materials from an aqueous solution using the modified Mg-Al LDH.

### 1. 廃棄PETからのベンゼン、カーボン生成ケミカルリサイクル技術 (平成19年度 地域新生コンソーシアム 研究開発事業)

廃プラスチックの熱分解油化は、資源循環利用法の一つとして注目を集めている。現在までに、PETと消石灰の混合熱分解により、ベンゼンの高選択的回収が可能であることを報告してきた。本研究では、混合プラスチック(3Pポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン)+PETの熱分解油化に及ぼす水蒸気と添加物の影響を検討した(Fig.1)。ベンゼン及びスチレンの収率が最も高いのは、3P+PETに、Ca(OH)<sub>2</sub>と水蒸気を加えた場合であった。

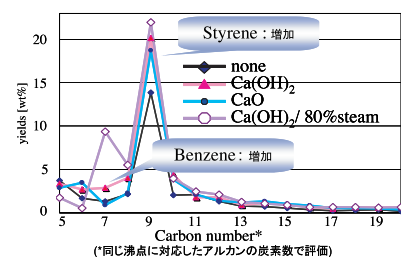


Fig.1 Effect of water steam and additives on pyrolysis products from 3P+PET (600°C)

混合プラスチック中のPETに対しても、油化の収率に及ぼすCa(OH)<sub>2</sub>と水蒸気の添加効果が高いことがわかった。

### 2. 塩素含有廃プラスチックの湿式脱塩素処理

プラスチックの熱分解油化などのケミカルリサイクルの際、ポリ塩化ビニル(PVC)を含んでいると、塩酸生成による装置の腐食や、生成物中に塩素が残留するといった問題があるため、前処理として溶液を用いた脱塩素処理について検討している。NaOH/エチレングリコール溶液にポリ塩化ビニルを入れて温度を上昇させると、高度に塩素が除去できる。この方法は添加剤を含むポリ塩化ビニル実材料においても効果的に塩素が除去可能である。高度に塩素を除去することで、廃プラスチックの付加価値を高め、ケミカルリサイクルの普及に繋がるのではないかと考えている。湿式法による脱塩素反応はFig.2に示すような脱離(E2)及び置換(SN2)反応によって進行することから、塩素の一部を置換し、新たな機能を持たせるアップグレードリサイクルについても検討している。ポリ塩化ビニルの塩素部分をチオシアネート基(SCN<sup>-</sup>)で一部置換させることで、新たに抗菌性を付与することができる。生

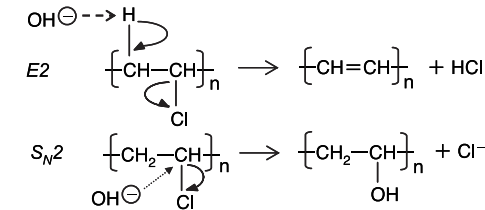


Fig.2 Mechanism of dechlorination of PVC.

成物の色調は脱離反応の割合で白→黒に変化する。

### 3. 種菌汚泥を接種しない生ゴミの水素発酵

生ゴミは含水率が高く、有効発熱量が小さいため、焼却に代わる処理方法が求められている。そこで、生ゴミを嫌気性細菌の代謝反応により分解し、その代謝産物の一つである水素を高効率で回収するための研究を行なっている。生ゴミは地域毎に分散して発生するため、簡便な処理方法が適すると考えられる。当研究分野では、生ごみの初期pHを7~9にするだけで、特別な種菌の添加なしでも生ごみ付着細菌群による水素生成反応が起きることを見出した(Fig.3)。しかし、代謝産物である有機酸の蓄積に伴いpHが低下するため、すぐに水素生成が停止した。そこで、アルカリ添加によりpHを制御した結果、水素収率が約4倍まで増加した。



Fig.3 Picture of fermentation.

### 4. 有機酸で修飾したMg-Al系層状複水酸化物(Mg-Al LDH)の排水処理への応用

#### 4-1. 重金属イオン含有排水の処理

Mg-Al LDHは、Mg(OH)<sub>2</sub>のMg<sup>2+</sup>の一部がAl<sup>3+</sup>で置換されることにより生ずる正電荷八面体層をホスト層とし、その層間をアニオンが補償している(Fig.4)。Mg-Al LDHはアニオン交換能を有することから、水質を汚濁する様々な無機および有機アニオンを吸着することが可能であるが、オキソ酸イオンの形態を取らない正電荷を有する重金属イオンをそのままの形で吸着することはできない。そこで、重金属イオンとキレート形成能を有するクエン酸、リンゴ酸、及び酒石酸でMg-Al LDHを化学修飾して機能化し、それらを排水中の重金属イオンの除去に応用する研究を行った。その結果、いずれの場合も重金属イオンの除去

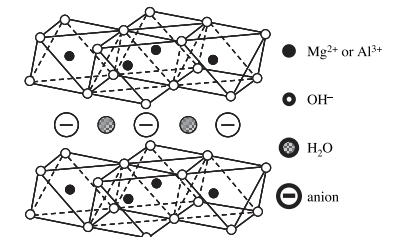


Fig.4 Structure of Mg-Al LDH

に有効であることが示された。今後は、排水から除去した重金属を回収し、有価物としてリサイクルすることを目指す。

#### 4-2. 芳香族有機物イオンで修飾したMg-Al LDHの合成

水溶液からの芳香族有機化合物の選択的捕集能を有する吸着剤の開発に取り組んでいる。pH10.5一定下、ベンゼンスルホン酸(BS)又はベンゼンジスルホン酸(BDS)溶液に、Mg-Al混合溶液を滴下した結果、BS<sup>-</sup>又はBDS<sup>2-</sup>を層間にインターカレートしたMg-Al LDHを合成することができた。現在、得られたMg-Al LDHを用いた水中の芳香族有機化合物の選択的な捕集に取り組んでいる。

#### Recycling Technology HONDA AWARD

Clean Japan Center (CJC)

Toshiaki Yoshioka

“Selective production of benzene and naphthalene from poly(butylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate) by pyrolysis in presence of calcium hydroxide.”

#### Best Poster AWARD

The 9th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology, Sendai, Japan

M.Ono, T.Kameda, G.Grause, T.Mizoguchi, T.Yoshioka

“Up-grade Recycling of PVC by Chemical Modified.”