

リサイクル化学分野 Recycling Chemistry

資源・物質循環型社会の実現を目指して

Aim for the realization of a 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. Pyrolysis Behavior of High Impact Polystyrene Containing Brominated Flame Retardants
High impact polystyrene containing brominated flame retardants and antimony trioxide synergist is widely used for electronic equipment. However, since corrosive hydrogen bromide and brominated organic compounds are formed by the thermal degradation during recycling, a good knowledge about the processes involved is required. Therefore, the pyrolysis behavior of flame retarded high impact polystyrene was investigated.
3. 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. PVC can be dechlorinated under milder conditions by a wet process using aqueous NaOH or NaOH/EG solution than by common dry processes. Furthermore, we developed new polymers with new functional groups by substituting Cl groups in order to upgrade PVC during recycling.
4. Fermentative Hydrogen Production from Food Waste without Inocula
In order to achieve a higher energy efficiency in the treatment of biomasses, hydrogen production by fermentation is considered as an alternative method for disposing organic waste. We have investigated the improvement of the hydrogen recovery efficiency, and have developed a stable process design for the fermentation of organic wastes.
5. Application of Mg-Al Layered Double Hydroxide (Mg-Al LDH) and its Calcination Product (Mg-Al oxide) for the Waste Water and Waste Gas Treatment
Mg-Al LDH and Mg-Al oxide can treat various inorganic and organic anions. We modified Mg-Al LDH with organic anions, in order to take up heavy metals and hazardous organic materials from aqueous solutions. We treated also aqueous solutions containing antimony and waste gases containing hydrogen chloride using Mg-Al oxide.

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

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CaO及びCa(OH)₂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り、混合プラスチック(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、PET)中においても効果があることを報告した。本研究では、流動層反応器を用いて混合プラスチックの熱分解生成物に及ぼす水蒸気添加及び流動媒体にCaOを用いた影響を検討した(Fig.1)。流動媒体にCaOを用いることで、PETの油化だけではなくポリエチレン、ポリプロピレンの分解も促進され高いガス収率が得られた。さらに水蒸気添加によりPETの油化が促進され高いベンゼン収率が得られた。

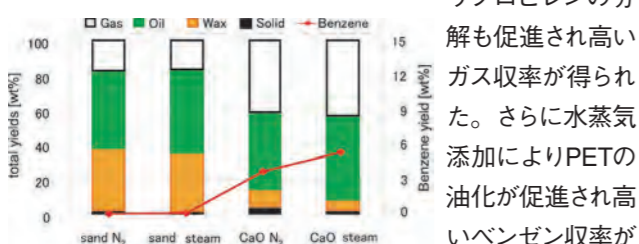


Fig.1 Effect of water steam and CaO on pyrolysis products from 3P+PET (600°C).

2. 臭素系難燃剤含有ポリスチレンの熱分解挙動

家電製品などに用いられる対衝撃性ポリスチレンには、デカブプロモジフェニルオキシサイド(DDO)などの臭素系難燃剤が含まれている場合が多い。この臭素系難燃剤含有ポリスチレンを再資源化のために熱分解すると、配管腐食物質である臭化水素や臭素系有機化合物が生成するため、その分解挙動を詳細に把握する必要がある。本研究では、熱重量-質量同時分析(TG-MS)によって、DDOと難燃剤の三酸化アンチモンを含む耐衝撃性ポリスチレン(HIPS/DDO-Sb₂O₃)の熱分解を観察した(Fig.2)。その結果、分解が二段階で進行し、どちらの分解もポリスチレンの分解が主反応であることが分かった。

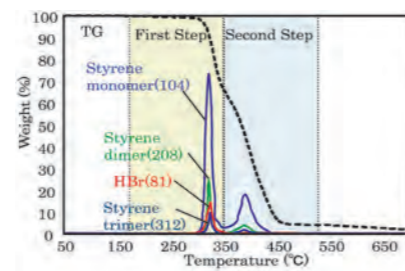


Fig.2 TG-MS profiles of HIPS/DDO-Sb₂O₃.

また、前段でのみ臭化水素が生成することから、各段階において分解の開始反応に違いがあることが示唆された。

3. 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研究している。この湿式法による脱塩素反応はFig.3に示すような脱離(E2)及び置換(S_N2)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で一部置換させることで、抗菌性を付与することができる。また、2価の含硫黄求核体を用い、PVC主鎖間に架橋構造を形成することによる機能付与を検討している。

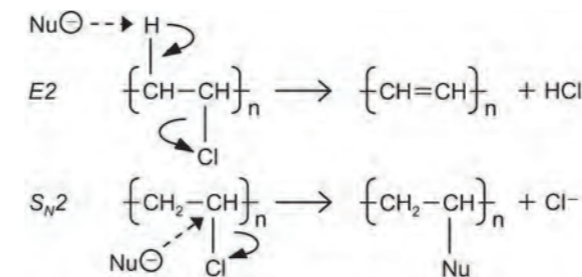


Fig.3 Mechanism of dechlorination of PVC.

4. 種菌を接種しない生ゴミの水素発酵

ある種の嫌気性細菌は有機物を分解し、水素を生成する(Fig.4)。この反応を利用し、生ゴミの発酵処理における効率的な水素生成を検討している。当研究分野では、生ゴミの初期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こることを見出した。さらに、pHを制御することで水素収率を約4倍まで増加させることに成功した。

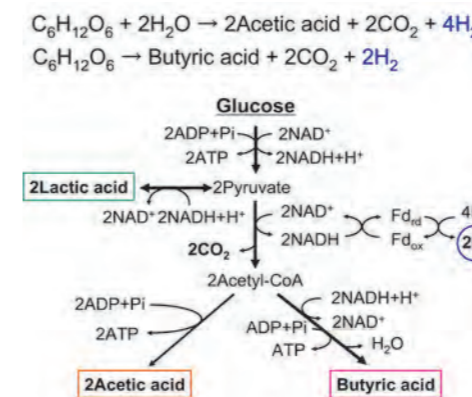


Fig.4 Simplified biochemical pathways in *Clostridium butyricum*.

5. Mg-Al(Fe-Al)系層状複水酸化物(Mg-Al LDH, Fe-Al LDH)およびMg-Al酸化物を用いた環境浄化への研究

Mg-Al LDHは、Mg(OH)₂のMg²⁺の一部がAl³⁺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。Mg²⁺は2価金属に代替可能で、Fe²⁺に代替したものはFe-Al LDHとなる。Mg-Al LDHを仮焼するとMg-Al酸化物が生成する。このMg-Al酸化物はアニオンとH₂O存在下でLDH構造を再生するが、これを一般に構造再生反応という。Mg-Al LDHはアニオン交換、Mg-Al酸化物は構造再生反応によりアニオンを除去する。

5-1. 重金属イオン、芳香族有機化合物およびアンチモン(Sb)含有排水の処理

Mg-Al LDHは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は除去できない。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、および酒石酸でMg-Al LDHを化学修飾し、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に有効であることが示された。

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Mg-Al LDHの開発にも取り組んでいる。ナフタレンジスルホン酸イオンを層間にインターカレートしたMg-Al LDHを用いたところ、水溶液中から芳香族有機化合物を選択的に捕集可能であることがわかった。

また、Fe-Al LDHおよびMg-Al酸化物を用いて水溶液中からSbを吸着除去する研究も行っている。Fe-Al LDHおよびMg-Al酸化物ともに既往のSb処理方法である水酸化第二鉄を用いたものよりも良好な結果が得られた。

5-2. 排ガス中からの塩化水素処理

ごみ焼却場から発生する塩化水素の処理方法として、Mg-Al酸化物を用いた循環型プロセスの構築を目的とした研究を行っている(Fig.5)。現在までに量論量2倍のMg-Al酸化物スラリーが10000ppmの塩化水素を99%処理し、かつ循環・再生利用可能であることがわかった。

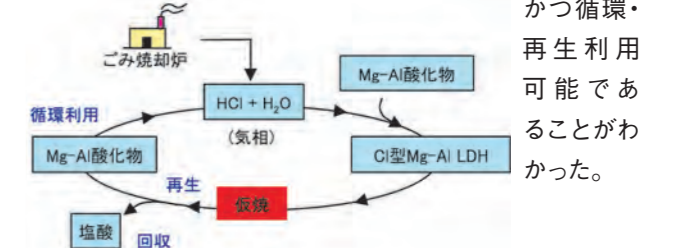


Fig.5 New treatment process of hydrogen chloride.