

(埼玉大工) ○黒川秀樹、大嶋正明、杉山和夫、三浦 弘

1. 緒言

ポリエチレンテレフタレート (PET) 製のボトルは、単一素材として回収し易いため、普及に伴い回収、再加工によるリサイクル (マテリアルリサイクル) が進められている。しかし、マテリアルリサイクルでは再利用できる製品に限りがあるため、今後の回収量の増加に伴い原料へのケミカルリサイクルが重要となる。PET のケミカルリサイクルには、代表的なプロセスとして加水分解とメタノリシスがある¹⁾。メタノリシスでは、PET はトランスエステル化によりテレフタル酸ジメチル (DMT) とエチレングリコール (EG) へ分解される。この反応は PET のメタノールへの溶解度が低いため、200°C以上の高温でメタノール中に溶解させながら反応させる必要がある。またこの反応には酸、塩基どちらも触媒として作用するが、この条件下で有効な触媒については報告例が少ない²⁾。そこで本研究では、PET のメタノリシスに有効な触媒の探索を目的に、アルミニウムイソプロポキシド (AIP) を触媒とする PET のメタノリシスを検討した。

2. 実験

原料 PET として飲料用 PET ボトルを 3mm X 3mm のチップに裁断したものを使用した。反応にはマグネチックスターラーを備えた内容積 30ml のオートクレーブを使用した。反応の手順は、まずオートクレーブ中に PET (0.5g)、触媒 (AIP = 0.050 g) の順に量り取り、溶媒 10ml を加えた後、オートクレーブをシールした。直ちにオートクレーブをオイルバス中に固定し、攪拌しながら反応温度まで昇温後、所定の温度で 2 時間反応させた。反応終了後、氷浴中で急冷して反応を停止させた。内容物は、およそ 100ml のメタノール中に移し、さらに基準物質としてトルエン 2ml を加えた後、15 分程攪拌して充分溶解させた。この溶液から約 2ml を注射器でサンプリングし、カートリッジフィルターで不溶分を除去した後、ガスクロマトグラフで分析した。最後に全溶液を濾過し、不溶分 (未反応 PET) を回収した。

3. 結果と考察

図 1 に反応温度 160~200°C における DMT および EG 収率を示す。DMT 及び EG の収率は反応温度 160~190°C までは緩やかに増加したが、反応温度を 190°C から 200°C に上げると、急激に増加した。この温度での収率は、DMT = 67.3% 及び EG = 68.3% であった。200°C におけるブランクテスト (無触媒反応) の結果、DMT 及び EG の収率は 4% 程度であり、AIP の添加によりトランスエステル化が大幅に促進されていることが分かる。200°C で収率が急激に増加する理由についてはまだはっきりとしないが、回収された PET 試験片を観察すると、190°C では、試験片の表面が白化しているものほ

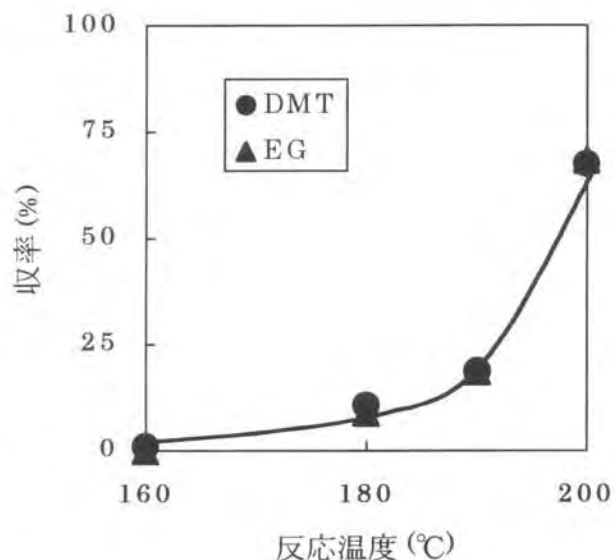


図1 DMT及びEG収率に対する反応温度の影響

ほ形状を保っているのに対して、200℃のブランクテストでは一部、溶解・再析出したと思われる粉末状のPETが回収されていることから、メタノール中へのPETの溶解度が増加したためと思われる。またいずれの場合もDET及びEGの生成比はほぼ1であった。

図2には、収率に対する触媒量の影響についての結果をまとめた。収率は触媒量30mgまでは直線的に増加するが、30mgから50mgでは収率の増加は小さかった。

次に図3には、PETの溶媒への溶解度向上を目的として、メタノール/トルエン混合溶媒中でメタノリシスを行った結果をまとめた。メタノール単独溶媒から80vol%のメタノールを含むメタノール/トルエン混合溶媒に変えると、DMT及びEGの収率は68%から88%へと大きく向上した。また、反応混合物をメタノール100mlへ溶解させると未反応のPETは全く見られず、PETは完全に分解されていた。この時の物質収支を収率から見ると、PETの10%程度が捕まえていないことになるが、GCでは他の生成物は確認されなかった。佐古らは超臨界メタノールを用いたPETのメタノリシスにおいて、DMT及びEG以外にDMT・EG及びEG・DMT・EG構造を持つオリゴマーの生成を報告しており³⁾、残りの10%は、メタノールに可溶なこれらオリゴマーとして存在しているものと思われる。

この組成の混合溶媒中でブランクテストを行った結果、PETは全て粉末で回収されており、反応条件下ではほぼ溶解しているものと推測される。メタノール単独でのブランクテストでは、大部分形状を保った試験片が回収されていることを考えると、トルエンの存在により溶解度が向上し、その結果として反応速度が向上したものと結論できる。

メタノールの含有率が50~80vol%の間ではいずれも高収率であり大きな差は見られなかったが、メタノール濃度が20~40vol%では、その含有率の減少に伴って収率も低下した。この原因は良く分からないが、おそらくメタノール濃度が下がることによる反応速度の低下ではないかと推定している。

4. 文献

- 1) R. J. Ehring 編(プラスチックサイクリング研究会誌)、“プラスチックサイクリング”、工業調査会、東京(1993)。
- 2) V. P. Gupta et al., USP4,929,749.
- 3) T. Sako et al., J. Chem. Eng. Japan, 30, 342 (1997).

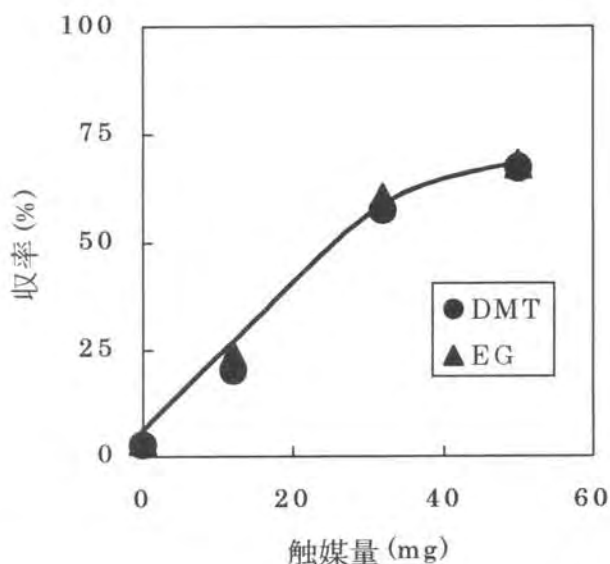


図2 収率に対する触媒量の影響

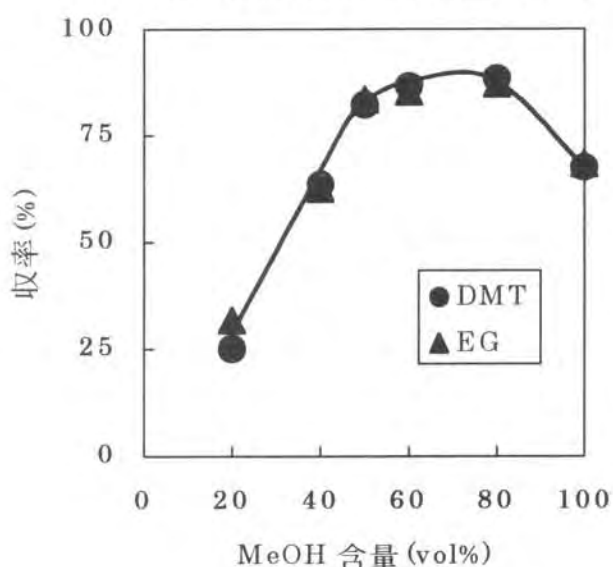


図3 メタノール/トルエン混合溶媒中でのPETのメタノリシス