

P-7 水酸化マグネシウム触媒を用いる PET 樹脂の加水分解

(東北大院工) 石川真毅・吉岡敏明・内田美穂・○奥脇昭嗣

アルカリ土類金属水酸化物触媒を用いた PET 樹脂の加水分解を比較検討したところ、 $Mg(OH)_2$ の場合に比較的良好な結果が得られた。さらに $0.1\text{mol/kg-H}_2\text{O}$ の $Mg(OH)_2$ が大過剰 ($6\text{mol/kg-H}_2\text{O}$) の PET の加水分解を促進したことから、 $Mg(OH)_2$ には PET 加水分解に対する触媒作用があることを初めて見出した。この結果から $Mg(OH)_2$ スラリーを用いる PET ボトルのリサイクルプロセスを提案する。

1. 緒言

近年、化学リサイクル法による廃 PET 樹脂のリサイクル技術の発達は著しく、廃 PET ボトルの B to B (ボトルからボトル) リサイクルプロセスが開発されている¹⁾。また、酸や塩基を用いて PET 樹脂をテレフタル酸(TPA)とエチレングリコール(EG)に加水分解する手法は良く知られており、NaOH を用いる加水分解が速度論的に検討されてきた。しかし環境産業においては、水酸化カルシウムや水酸化マグネシウムを用いた方が経済的に有利である。そこで本研究では、様々なアルカリ金属及びアルカリ土類金属水酸化物を用いた PET 樹脂の加水分解を比較検討したところ、良好な結果を示した水酸化マグネシウムスラリーを用いる新規プロセスの開発について検討した。

2. 実験

内容積 35ml の SUS316 ステンレス製封管に PET フレーク (粒径 0.5~2.0mm) と所定濃度のアルカリ溶液、またはスラリーを仕込み、所定温度まで昇温した天地回転式電気炉に設置し、攪拌速度 33rpm で反応させた。所定時間後、封管を取り出し、直ちに水冷し、予め秤量しておいた 1G4 ガラスフィルターを用いてろ過洗浄した。この際、ガラスフィルター内に析出している TPA 及びその金属塩は、1M NH_4OH を用いて完全に溶かし落とし、残留 PET と反応液に分離した。PET 分解率は残留 PET を秤量することによって求め、TPA 収率は反応液に酸を添加し、その析出量によって求めた。また、EG 収率は陽イオン交換を施した後、HPLC によって定量した。

3. 結果と考察

3.1 アルカリ触媒の比較

250°Cにおける PET 樹脂の加水分解の経時変化を Fig.1 に示す。どの水酸化物も PET の加水分解を促進したが、NaOH の場合に最も大きく、 $Mg(OH)_2$ よりもアルカリとしては強い $Ca(OH)_2$ 及び $Ba(OH)_2$ の場合にはその効果が小さくなった。NaOH の場合、生成する TPA-Na は溶存するが、アルカリ

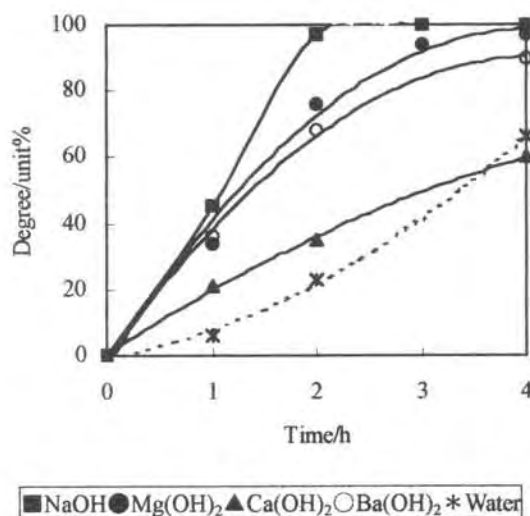


Fig.1 Degree of hydrolysis of PET in the presence of the stoichiometric amount of alkaline solution and alkaline earth slurries at 250°C.

土類金属水酸化物の場合では、TPA-Mg が溶存するのに対し、TPA-Ca²⁺や TPA-Ba は非常に溶解度が小さいため、PET 表面に析出し、反応が阻害されると考えられる。

3.2 Mg(OH)₂触媒によるPET樹脂フレークの加水分解

0.1mol/kg-H₂O Mg(OH)₂ スラリー中で 250℃、3h 反応させたときの PET 仕込み量の影響について検討した結果、PET 仕込み量が 6mol/kg-H₂O までは 94% 以上加水分解した。Fig.2 に、PET 仕込み量 6mol/kg-H₂O、250℃、3h での加水分解率に及ぼす Mg(OH)₂ スラリー濃度の影響を示す。スラリー濃度 0.1mol/kg-H₂O までは加水分解は促進されたが、それ以上では徐々に低下した。これは過飽和分の Mg(OH)₂ が PET 表面を被覆し、反応を阻害したためであると考えられる。また、6mol/kg-H₂O の PET に対し、少量の Mg(OH)₂ が加水分解を促進したことから、Mg(OH)₂ には PET 加水分解反応の触媒効果があることを初めて見出した。

3.3 廃 PET ボトルの加水分解プロセス

以上の結果より、廃 PET ボトルの Mg(OH)₂ を用いた加水分解プロセス³⁾は Fig.3 に示すようなものとなる。廃 PET ボトルを粉砕した後に、Mg(OH)₂ スラリー中で PET 樹脂を TPA、EG 及び TPA-Mg にアルカリ加水分解する。TPA-Mg は水に溶けるが、反応で生成する 30%EG 水溶液にはほとんど溶けない。そのため反応物をろ別すると、TPA と TPA-Mg が残り、30%EG 溶液が得られる。TPA と TPA-Mg 混合物に硫酸を加え、TPA と MgSO₄ に分離し、酸性溶液中にはほとんど溶けない TPA を結晶として回収する。また、ろ液を蒸留して EG を濃縮することもできるが、エネルギーを消費するため、30%EG 水溶液は多量に使用されている自動車の不凍液として、そのまま利用することがより有益であると考えられる。

参考文献

1. 稲田, プラスチック化学リサイクル研究会第3回討論会特別講演資料
2. リチャード・エフ, 特開昭 64-20264.
3. 奥脇昭嗣, 第12回環境工学連合会議講演論文集, 21-26, (1997).

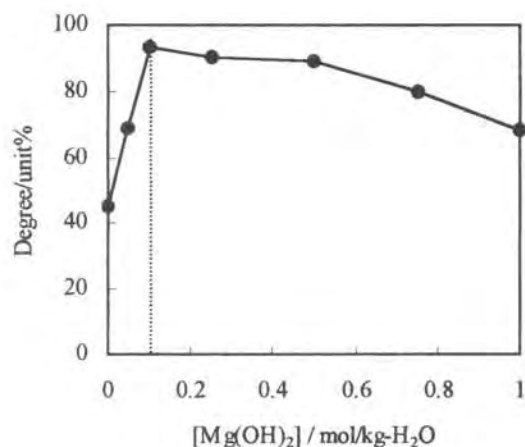


Fig.2 Effect of Mg(OH)₂ concentration on the degree of hydrolysis; 6mol/kg-H₂O PET, 250℃, 3h.

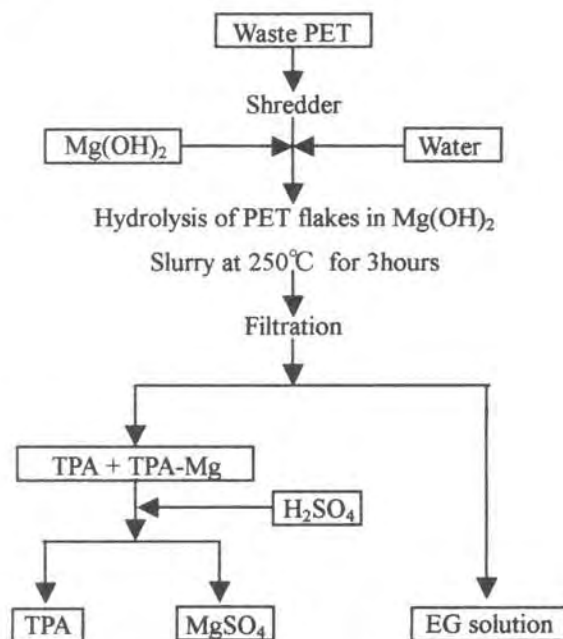


Fig.3 Flow sheet of Mg(OH)₂ process for hydrolysis of waste PET flakes.