

1- 2 超臨界メタノールによる PET のケミカルリサイクル

(熊大工) ○後藤元信*、岩谷智子、佐々木 満、広瀬 勉
(三菱重工) 源田 稔*、松原 亘

超臨界メタノール中でのメタノリシスによる PET ボトルのケミカルリサイクルを検討している。熊本大学ではバッチ反応器を用いて副反応を含めた反応機構の解明を目的として検討を行っており、モノマー化過程における律速過程を明らかにした。一方、三菱重工(株)ではメタノリシスによるモノマー化とモノマー精製工程からなるベンチプラントによるボトルからボトルへのケミカルリサイクルの実証試験を行い実現化の目途を得た。

1. 緒言

容器包装リサイクル法が施行されて以来、使用済み PET ボトルの回収量は年々増加している。このような状況下で、PET ボトルをその製造原料に戻すケミカルリサイクルが注目され、種々の団体がケミカルリサイクルの実現に向けて開発を行っている。^{1, 2)}

超臨界メタノール中でのメタノリシスによる PET ボトルのケミカルリサイクル手法は、その一つとして注目されている。熊本大学では、基礎試験として超臨界メタノールを用いた PET のモノマー化反応における反応機構を明らかにした³⁾。一方、三菱重工(株)では超臨界メタノール中でのメタノリシスによるモノマー化とモノマー精製工程からなるパイロットプラントを建設し、PET ボトルから PET ボトルへのケミカルリサイクルの実証試験を実施中であり、現在までに実現化の目途を得ている^{4, 5)}。本報では、基礎的な研究ならびに実証試験の状況について説明する。

2. 基礎実験

反応機構の検討は、振とう機能を有する内容積 8.8cm³ のバッチ式反応装置を用いて、反応温度 543~573K、反応圧力 14.7MPa、反応時間 5~60 分の条件下で、PET、PET のオリゴマー(重合度=3)、PET のモデル物質としてテレフタル酸ビスヒドロキシエチル(BHET:重合度=1)およびテレフタル酸 2-ヒドロキシメチルエチル(MHET:重合度=1)を分解することによって行った。分解物は、グリコール成分を GC-FID、ジカルボン酸成分を HPLC で分析を行った。

3. 基礎実験における結果と考察

PET の分解反応における、主たる生成物はテレフタル酸ジメチル(DMT) とエチレングリコール(EG)であった。モデル反応式を Fig. 1 に示した。

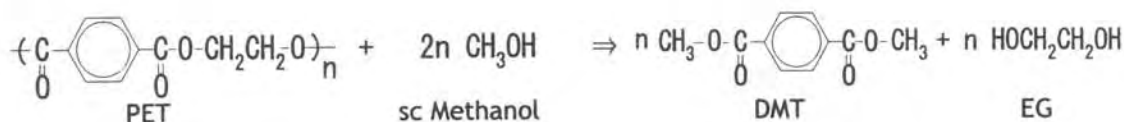


Fig. 1 PET モノマー化 モデル反応式

SEC クロマトグラムを用いて、PET 分解物の分子量分布の経時変化を調べた結果、オリゴマーへの低分子化は短時間で進行し、オリゴマーからモノマーへの反応が律速段階である

ことが判明した。³⁾

また、BHETはPETの構成する単位ユニットであり、テレフタル酸と2個のエチレングリコールがエステル結合で結合し化合物である。このBHETをPETのモデル化合物として用いて、分解試験を行い反応機構の検討を行った。生成物収率の経時変化をFig.2に示した。反応時間の経過とともにEGが一つ取れたMHETの収率が増加し、その後減少する傾向が見られた。MHETの収率の減少に伴い残りのEGが取れたDMTの収率が増加する傾向が見られた。また、同様の傾向がPETを分解したときにも見られた。以上の結果より、反応はPET→オリゴマー→MHET→DMTと逐次的に進行することが示唆された。

以上の結果より、超臨界メタノール中でのメタノリシスによるPETモノマー化反応はFig.3に示す反応機構で進行するものと考えられる。

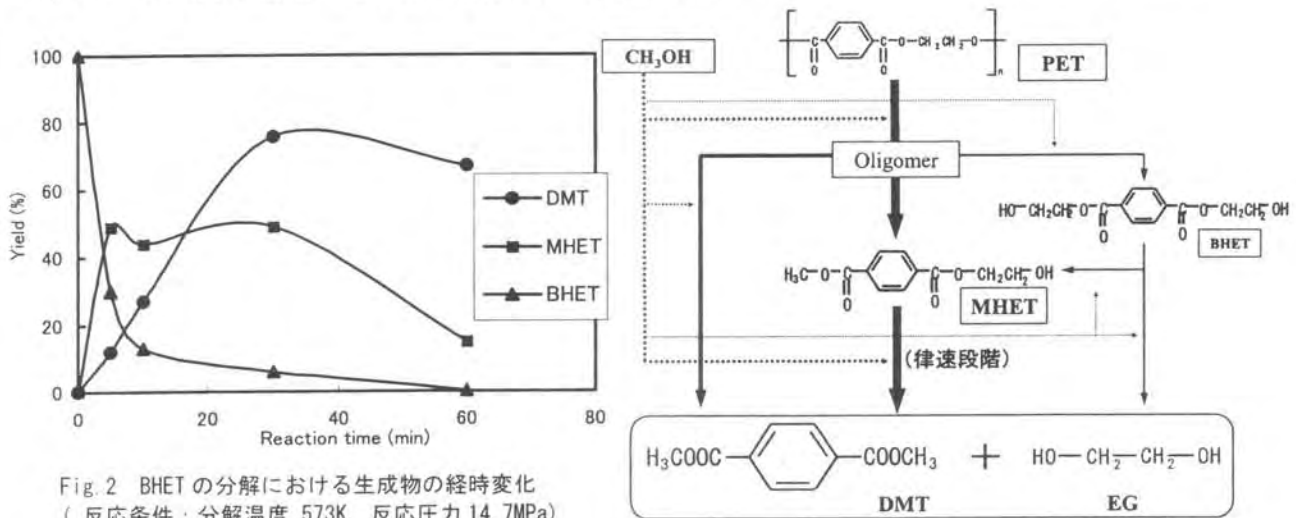


Fig. 2 BHETの分解における生成物の経時変化
(反応条件：分解温度 573K、反応圧力 14.7MPa)

Fig. 3 PETモノマー化 反応機構

4. 実証試験

三菱重工では、ピーカ試験から研究を開始し現在、経済産業省の『平成 14 年度循環型社会構築促進技術実用化開発事業費補助金』による補助を一部得てFig. 4に示すパイロットプラントを建設し、現在実証試験を実施中である。現在までの開発においてパージン品と等価な品質を有すモノマーの回収に成功した。

参考文献

- 1) M.Goto et al., AIChE J., 48, 136 (2002)
- 2) Beverage Japan, 255, 26(3), 40 (2003)
- 3) M. Goto et al., 6th ISSF, Rp8 (2003)
- 4) 源田ら, 三菱重工技報, 39(5), 254 (2002)
- 5) M.Genta et al., 6th ISSF, Rp7 (2003)

連絡先

後藤元信 Tel : 096-342-3664 Fax : 096-342-3679 e-mail : mgoto@kumamoto-u.ac.jp
源田稔 Tel : 078-672-5466 Fax : 078-672-2815 e-mail : minoru_genta@mhi.co.jp

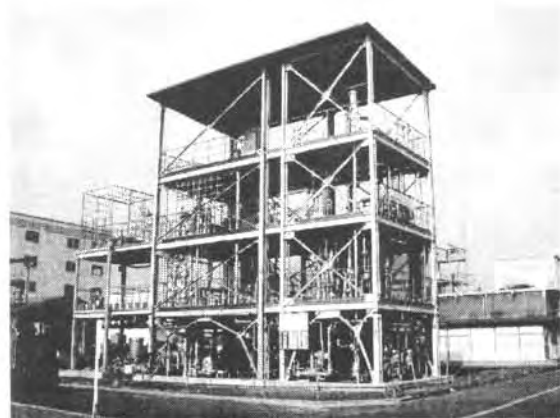


Fig. 4 パイロットプラント