

お　　た　　ま　　さ　　き　　よ　　し　　お　　か　　と　　し　　あ　　き　　う　　ち　　だ　　み　　ほ　　お　　く　　わ　　き　　あ　　き　　つ　　く
 (東北大院・工) ○太田正樹、吉岡敏明、内田美穂、奥脇昭嗣

1. 緒言

PET樹脂は近年生産量が著しく増大しているプラスチック材料の一つである。これまでは使い捨てにより廃棄処分されてきたが、資源の有効利用の観点からリサイクルによる再資源化が急務であり、その取り組みが行なわれている。1997年4月から「容器包装リサイクル法」が施行され、PETボトルを含め容器包装廃棄物のリサイクルが法律で規定された。各自治体の分別収集も進んでおり、1998年度のPETボトル回収量は3万2000 tに上る¹⁾と見られ、今後もさらに増えることが予想される。回収されたPETボトルの再利用は現在マテリアルリサイクルが中心であるが、PET樹脂は添加物が少なく比較的高純度であるため、化学原料としてケミカルリサイクルに適している。

新しいPETボトルのケミカルリサイクルとして、ボトル用PET樹脂をNaOH水溶液中でテレフタル酸(TPA)とエチレングリコール(EG)に加水分解し、TPAとして回収すると共にEGのみを同時に酸素酸化することによってより高価なシュウ酸(OxA)とする方法がある²⁾。このプロセスの初期過程において、EGおよびその酸化中間体の一つであるグリコールアルデヒド(GA)からCO₂が生成するため、OxA収率は最大で70%程度であった。そこで、本研究ではPET樹脂のアルカリ加水分解・同時酸素酸化プロセスにおいて、OxA収率の向上を図るため、EGを高濃度NaOH水溶液中で酸素酸化し、OxA収率を向上させる反応条件について検討した。

2. 実験

EGおよび他の試薬は全て市販の特級試薬を用いた。内容積250mlのテフロン製ビーカーに、0.55 M EG溶液50mlと所定量のNaOHを入れ、これを電磁誘導攪拌装置付きの内容積300ml SUS316製オートクレーブに仕込み、窒素置換してかき混ぜながら昇温を開始した。反応容器内が150℃に達したところで酸素を圧入し、反応開始

とした。反応中のかき混ぜ速度は1000rpmで行った。反応終了後、オートクレーブを室温まで空冷し、反応生成物を500mlに希釈し反応生成液とした。この反応生成液5mlを陽イオン交換樹脂に通してNa⁺イオンを取り除き、イオン交換水で100mlに希釈した。この溶液中のEG、OxAおよび全有機体炭素(TOC)濃度をそれぞれ高速液体クロマトグラフ、イオンクロマトグラフおよび全有機体炭素分析計により分析し、CO₂生成率は仕込み溶液と反応生成液のTOC濃度の差から求めた。

3. 結果と考察

3.1 NaOH濃度の影響

Fig.1(a), (b)に、[NaOH]をそれぞれ27.5 mol/kg H₂O : mまたは15.0m、酸素圧(Po₂) 5MPaとした時のEGおよび各生成物収率の時間変化を示す。(a)ではEGの減少と共に中間体及びOxAが徐々に生成しているが、

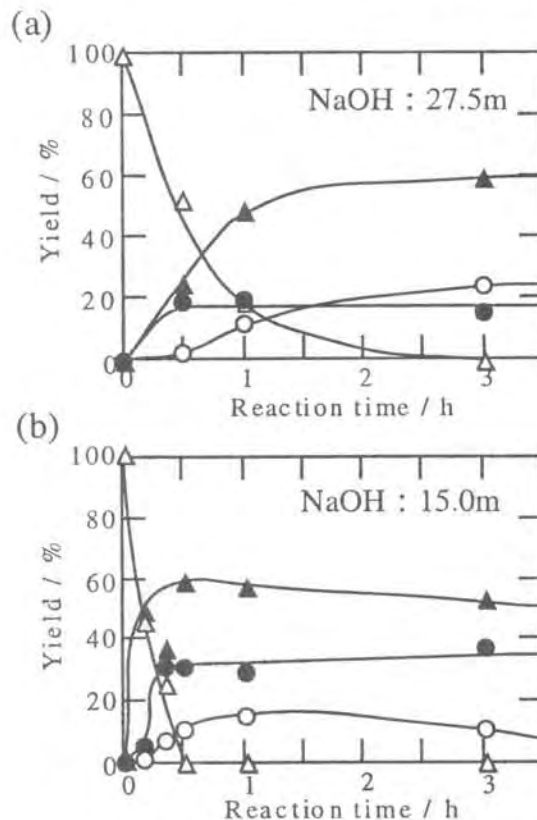
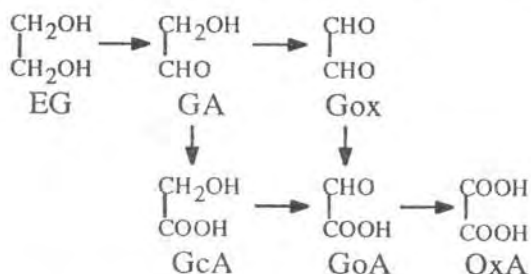


Fig.1 Oxidation curves of EG and yields of products at 150 °C and Po₂ : 5 MPa.

△ EG, ○ OxA, ● CO₂, ▲ Int.

(b)では10分でEGが急激に減少し、それに伴い中間体が急増した。CO₂はどちらも30分で生成した後ほぼ一定であった。OxA収率の時間変化にはいずれも反応初期で誘導期間が見られたが、これはSchemeから明らかのようにEGから中間体を経てOxAが生成するためである。(b)において



Scheme Oxidation scheme of EG.

はOxA収率が3時間で減少した。これは、通常高濃度NaOH溶液中ではOxAはNa塩として沈殿するため酸化されにくい、本系では反応速度が非常に大きいため、生成したOxAがCO₂にまで酸化されたためと考えられる。

3.2 EGの酸化速度

Fig.2に、[NaOH]：27.5mまたは15.0m、Po₂：1～5MPaにおけるEG濃度の時間変化を示す。[NaOH]：15.0mでは、EGの酸化

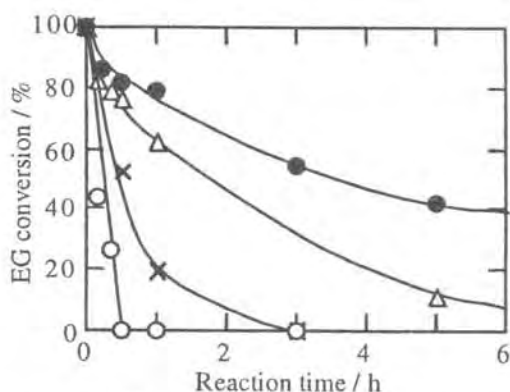


Fig.2 Effect of NaOH concentration and O₂ pressure on EG oxidation at 150°C.

● 15.0m 1MPa , △ 15.0m 3MPa
○ 15.0m 5MPa , × 27.5m 5MPa

速度はPo₂の上昇と共に大きくなった。本反応は塩基触媒酸素酸化で進み、その反応速度は次式のようにEG濃度、水酸化物イオン濃度およびPo₂の積で表される³⁾。

$$-\frac{d[\text{EG}]}{dt} = k [\text{EG}] [\text{OH}^-] \text{Po}_2$$

従って、EG濃度およびPo₂が等しければ、その反応速度は[NaOH]に比例して大きくなる。しかし、Fig.2ではPo₂：5MPaで[NaOH]：27.5mよりも15.0mにおいてEGの減少速度が大きかった。これは、[NaOH]：27.5mでは酸素の溶解速度が小さいため、EGの酸化が酸素の溶解律速となるが、15.0mでは溶液中に酸素が十分に溶解したためと考えられる。Fig.3およびTableに、

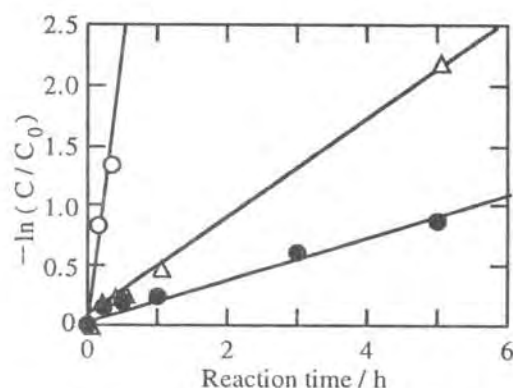


Fig. 3 First order plots of EG concentration at 150 °C in 15.0m NaOH.

○ 5MPa △ 3MPa ● 1MPa

Table Apparent rate constants.

O ₂ pressure (MPa)	Apparent rate constant (h ⁻¹)
5	4.0
3	0.43
1	0.17

[NaOH]：15.0mにおけるEG濃度の一次プロットと、得られた擬一次速度定数を示す。いずれの条件下でも良好な直線関係が得られ、本反応がEG濃度に対して見かけ上一次で進むことが示された。

参考文献

- 1) プラスピア, 103, (社) プラ処理協, 1998, p.50
- 2) T. Yoshioka, Y. Kamiya, T. Sato and A. Okuwaki, *Proc. 1st Intl. Conf. Soluo-Thermal React.*, 1994, p.76
- 3) 松浦輝男著, 「酸素酸化反応」, 丸善, 1977, p.165