

超臨界メタノール中での PETのモノマー化の反応機構および速度解析 (熊本大学) ○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

超臨界メタノールを用いて、PET、PETオリゴマーおよびPETのモデル物質の分解実験を、様々な操作条件の下で行い、PET分解反応における分解反応機構の検討及び反応速度解析を行なった。その結果、超臨界メタノール中ではPETが速やかに原料モノマーであるテレフタル酸ジメチル (DMT) へ転化されていた。また、PETのモノマー化においてテレフタル酸-2-ヒドロキシメチルエチル (MHET) を経由して原料モノマーへ分解する経路が主反応であることがわかった。さらに、MHETからのDMTとエチレングリコールへのメタノリシスが非常に重要な経路であることが示唆された。

【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。2002 年度には回収率は 45.6% となり、2003 年度には 50% 以上と予測されている。このような状況下で、PET ボトルのリサイクルも盛んに行われている。今現在、PET ボトルのリサイクルは再商品化されるマテリアルリサイクルがほとんどである。しかし、回収量の増加とともに処理が難しくなる可能性がある。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ている。^{1, 2, 3)} PET のケミカルリサイクル技術はメタノール分解、エチレングリコール分解、超臨界水分解および本研究で用いた超臨界メタノール分解があげられる。超臨界流体とは、気体と液体の境界である気液平衡線の終点である臨界点より高温・高圧の状態、気液共存状態を生じることなく、気体と液体の間を移り変わることができる物質の状態のことである。Fig.1 は超臨界メタノールを用いた PET のケミカルリサイクルパイロットプラント(一部 経済産業省の補助金を用いて建設)である。このように、着実に超臨界メタノールを用いたケミカルリサイクルは実現に向かっていくといえる。しかし、詳細な反応の検討は現在までに公開されていない。そこで、本研究では、PET の原料モノマー化反応について反応機構の検討および反応速度解析を行った。



Fig.1 Pilot plant (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.)

【実験】 内容積 5.0cm³ のバッチ式反応器(Fig.2)および振とう機能を有する内容積 8.8cm³ のバッチ式反応装置(Fig.3)を用いて、反応温度 553~593K、反応圧力 14.7MPa、反応時間 5~60 分、分解原料に対するメタノールの重量比 5 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)の分解試験を行

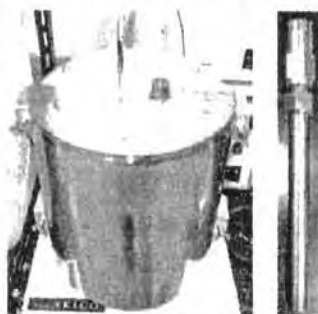


Fig.2 Photo of Type 1 test apparatus
Overview : left side
Reactor : right side

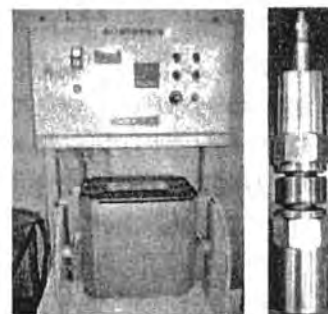


Fig.3 Photo of Type 2 test apparatus
Overview : left side
Reactor : right side

った。反応後すばやく反応器を冷却し、分解生成物を HFIP または THF に溶解した。HFIP に溶解させた分解生成物はサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) で分子量分布を測定した。THF に溶解させたものは、定量のためにグリコール成分を GC-FID、ジカルボン酸成分を HPLC で分析を行った。

【結果・考察】 PET、PET オリゴマーの分解生成物の SEC クロマトグラムを分解原料および DMT と比較して Fig.4 に示す。すべての分解原料において反応の進行に伴い分子量が減少し、分子量の大きさに関係なく反応時間 10 分で DMT へ分解が進行した。

Fig.5 に反応温度 573K での PET の分解反応における分解物の収率の反応時間依存性を示した。反応時間の経過とともに MHET の収率が増加し、その後減少している。また MHET の収率の減少に伴い DMT の収率が増加する傾向が見られた。以上の結果より、分解反応は MHET の生成を介して、それが DMT へ転化するものであることが示唆された。PET オリゴマー、BHET および MHET の分解反応の結果も考慮した分解反応機構を Fig.6 に示す。超臨界メタノール中での分解は MHET を経由する反応が主反応と考えられる。

次に、反応機構の検討結果を元に反応速度解析を行った。反応条件が 543K、14.7 MPa、分解原料に対するメタノールの重量比 5 である PET オリゴマーの主分解反応において、PET オリゴマーから MHET への分解反応速度定数を k_1 、MHET から DMT への分解反応速度定数を k_2 とし、一次反応として解析を行った。この解析より $k_1 = 0.0033 \text{ s}^{-1}$ 、 $k_2 = 0.0008 \text{ s}^{-1}$ が得られた。 $k_1 > k_2$ であるので、PET オリゴマーから MHET への分解反応速度よりも MHET から DMT への分解反応速度のほうが遅いといえる。同様に分解原料が BHET、MHET の場合についても反応速度解析を行った。分解原料が BHET のとき $k_1 = 0.0030 \text{ s}^{-1}$ 、 $k_2 = 0.0007 \text{ s}^{-1}$ であった。分解原料が MHET のとき $k_2 = 0.0010 \text{ s}^{-1}$ であった。

以上の結果から PET のモノマー化において、MHET から DMT への分解が非常に重要な経路であると考えられる。

- 1) M. Genta, R. Uehara, F. Ynano, Y. Kondo, W. Matsubara, Proc. 6th Int. Symp. on Supercritical Fluids, 1381 (2003)
- 2) M. Goto, H. Koyamoto, A. Kodama, T. Hirose, S. Nagaoka, B. J. McCoy, AIChE J., 136-144, 48 (2002)
- 3) 後藤元信、岩谷智子、佐々木満、廣瀬勉、源田稔、松原亘、プラスチック化学リサイクル研究会第6回討論会予稿集、3-4 (2003)

〒860-8555 熊本市黒髪 2-39-1
熊本大学工学部物質生命化学科
Tel: 096-342-3664; Fax: 096-342-3679
E-mail: mgoto@kumamoto-u.ac.jp

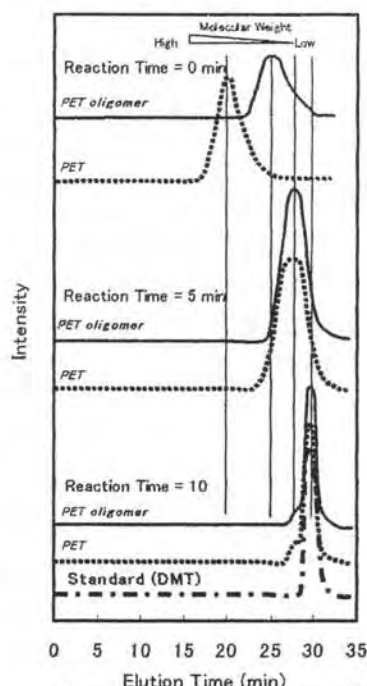


Fig.4 SEC elution curve of PET depolymerization product

(Reaction condition: 573 K, 14.7 MPa, Sample/methanol=1/5 (weight base))

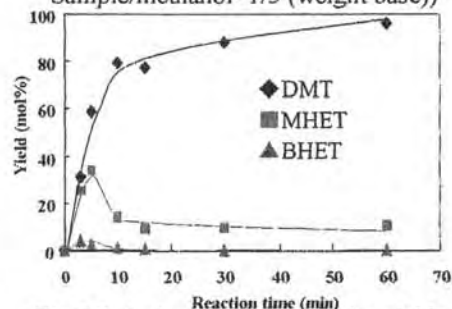


Fig.5 Relationship between the yields of products and the reaction time in depolymerization of PET

(Reaction condition: 573 K, 14.7 MPa, Sample/methanol=1/5 (weight base))

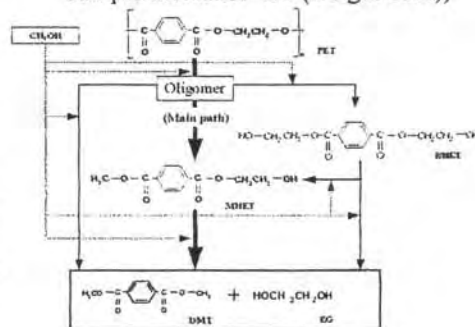


Fig.6 Reaction mechanism of depolymerization of PET in supercritical methanol