

PETの高温水中での加水分解

青木 勝博 ・ 青山 朗士 ・ 岡本 正雄

工学部機能高分子工学科

Hydrolysis of PET in Water at High Temperatures

Katsuhiro AOKI, Akihito AOYAMA and Masao OKAMOTO

Department of Polymer Science and Engineering, Faculty of Engineering

(平成14年9月26日受理)

Abstract

Hydrolysis of poly (ethylene terephthalate) , PET, was carried out in water at temperatures of 250 and 270°C using a pressure reactor with stirring. The principal ingredients of a reaction mixture were identified as terephthalic acid, mono (2-hydroxyethyl) terephthalate, ethylene glycol and di (ethylene glycol) . Precipitated terephthalic acid was recovered from the reaction mixture by centrifugal separation and the yield reached ca.93% for the reaction of 2 and 3g of PET/ca.10g of water. Other ingredients were held in aqueous solution, and mono (2-hydroxyethyl) terephthalate could be separated out by deposition.

1. 緒言

PETボトルは、軽量で、耐衝撃性、耐熱性があり、それにガラスのような透明感を有するなどの利点を持つことから、年々その生産量が増えている。その上、1997年4月に容器包装リサイクル法が施行されたこともあり、PETボトルの回収量は年々増加している。回収したPETボトルの再利用は、粉碎、洗浄、成形によるマテリアルリサイクルが主流となっている。ボトルにも成形できるが、製品は淡黄に着色し、再生製品としては受け入れられ難いためリサイクルされる製品は、繊維やシート等に限られていた。なお、「ボトルからボトルへ」が目標とされているが、「リターナブルボトル」としての再利用は衛生面などの理由からほとんど行われていない。

そこで、「ボトルからボトルへ」の循環を可能にするために、回収PETボトルを化学分解して原料

に戻し、その原料を用いPETをつくるケミカルリサイクルが提案され、一部実験プラントから商業プラントへと進んでいるものもある¹⁾。現在、PETを分解する方法としては、メタノールによって、エチレングリコールとジメチルテレフタレートに分解するメタノリシス法、エチレングリコールを用い、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートとオリゴマーに分解するグリコリシス法、超臨界水を用いる方法などがある。

PETは、超臨界水によって容易に加水分解され、テレフタル酸とエチレングリコールが回収できる^{1~3)}。

ところで、熔融紡糸法によりPET繊維を得る際には、PETチップを十分乾燥しないと、紡糸時に加水分解によりPETの分子量低下が起こる⁴⁾。したがって、PETの加水分解は、PETの融点(250~265°C⁵⁾) 付近の温度の高温水中でも十分起こり得

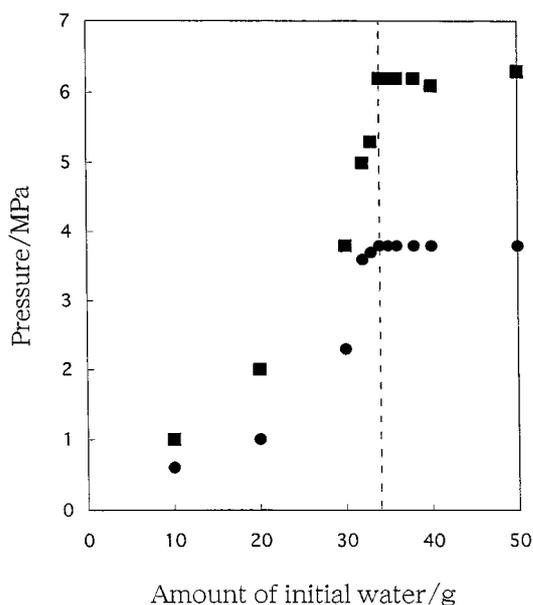


Fig. 1 Relationship between the amount of initial water and the steam pressure
Temperature/°C : ● ; 250, ■ ; 280

ると考えられる。この場合、リアクター内の圧力は6 MPa程度であるので⁶⁾、容易に実験により確認することができる。このような条件下で、目的を達することができれば実用的な観点から有用である。

2. 実験

2.1 PET試料

実験で用いたPETは融点が262°Cのチップ状（長径および短径がそれぞれ1.6および1.2mmで、長さ3mmの楕円柱状）のものである⁷⁾。PETの加水分解は、250および270°Cの蒸留水中で行った。

2.2 加水分解生成物の分別

PETの加水分解は、耐圧硝子工業(株)製ポータブルリアクターTVS-N2型⁶⁾を用いて行った。PETと蒸留水を所定量だけ計り取ってリアクター中に入れて密閉し、室温から所定温度まで攪拌しながら昇温させ、設定温度（PETの加水分解温度とする）に30分間保持した後、加熱を止め、50°C付近まで自然冷却させてから攪拌を止める。次にリアクター中の内容物を取り出す。これに、リアクターの内側を洗った洗浄水を加えてから、遠心分離し、上澄み液と沈降物とに分別する。

Table 1 Hydrolysis of PET in water^{a)}

Expt No.	Reaction condition			Precipitated product ^{b)} g
	Temperature °C	Time h	PET g	
1			1	0.771
2	270	0.5	2	1.613
3			3	2.423
4			1	0.754
5	250	0.5	2	1.593
6			3	2.450
7	230	0.5	2	1.526

a) Amount of initial water is 44g.

b) These products were identified as terephthalic acid.

2.3 遠心沈降物量の測定

遠心分離で得た沈降物を恒量に達するまで減圧乾燥した。リアクター中に仕込んだPETが、完全に加水分解されてテレフタル酸とエチレングリコールになる場合には、リアクター中の内容物のうちテレフタル酸のみが水に難溶であるから、この沈降物量は回収されるテレフタル酸量に相当する。

2.4 加水分解生成物の同定法

固体として回収できた生成物については、赤外吸収スペクトル法（日立赤外分光光度計260-30形を用い、KBr錠剤法で測定）および示差走査熱量測定（島津熱流束示差走査熱量計DSC-50を用い、空气中、5°C/minの昇温速度で測定）によって、また、水溶液として得られたものについては、高速液体クロマトグラフ法（カラムにShodexQ801, 検出器に示差屈折計RI504Rを備えたジーエルサイエンス液体クロマトグラフ装置モデル556を用いて測定）によって同定を試みた。なお、比較のための既知物質として、テレフタル酸（TPA）（東京化成工業(株)製）、ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレート（BHET）、エチレングリコール（EG）およびジエチレングリコール（DEG）（以上3つは関東化学(株)製）を用いた。

3. 結果および考察

3.1 加水分解反応水量と沈降生成物量

リアクター中に蒸留水を入れ、250および280°C

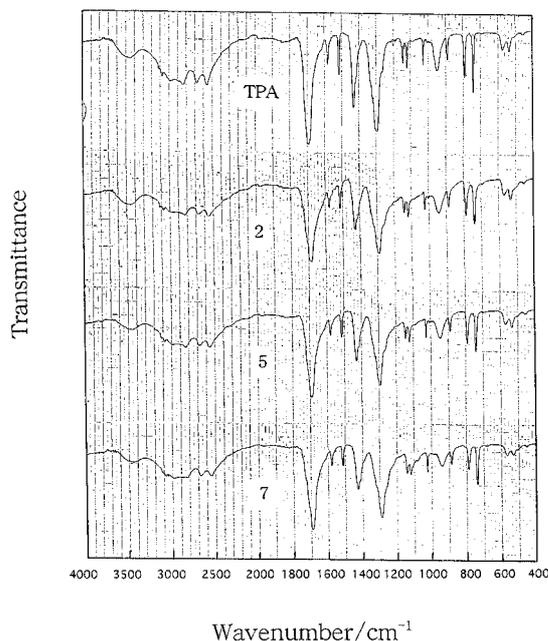


Fig. 2 IR spectra of terephthalic acid (TPA) and precipitated products
Arabic numerals are the same as Expt Nos. in Table 1.

まで昇温した際のリアクター内の圧力を測定した。結果をFig. 1に示す。仕込み水量が34g以下では、250および280℃において、リアクター内には過熱蒸気しか存在していないことがわかる。

そこで、リアクター内の高温水中にPETが完全に浸せきしている状態で加水分解するようにするため、仕込み水量を44gとした。また、PETの採取量は、1, 2および3gとした。したがって、実際には約10gの高温水中でこれらのPETが加水分解されたことになる。250および270℃で加水分解を行って得られた遠心沈降物量をTable 1に示した。

3.2 遠心分離による沈降生成物の同定

テレフタル酸とPETの加水分解で得られた遠心沈降物のIRスペクトルおよびDSC曲線をFig. 2および3に示す。遠心沈降物のIRスペクトルは、テレフタル酸のスペクトルと一致し、DSC曲線も、テレフタル酸の昇華⁹⁾による吸熱が観測された。このように、遠心沈降物中には、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(融点: 106℃⁸⁾)や分子量の比較的小さい重合体、テレフタル酸から脱炭酸して得られる安息香酸(融点: 122℃⁵⁾)などの混在²³⁾は認められず、かなりの高純度のテレ

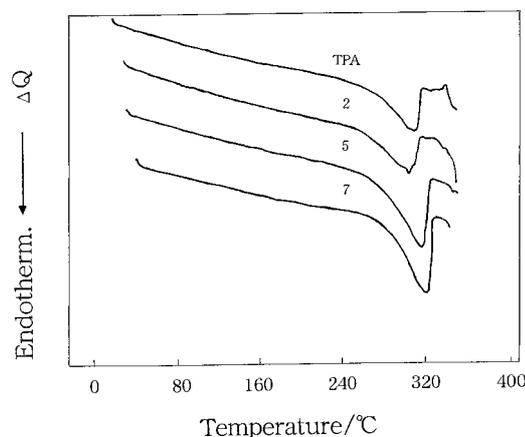


Fig. 3 DSC curves for TPA and precipitated products
Arabic numerals are the same as Expt Nos. in Table 1.

フタル酸が回収されることがわかった。

PETの加水分解が理想的に行われて、生成したテレフタル酸がすべて回収できたとするならば、1, 2および3gのPETから、0.865, 1.729および2.594gのテレフタル酸が得られるはずである。Table 1の遠心沈降物量からテレフタル酸の回収率を求めると、250℃での加水分解では87.2, 92.1および94.4%で、270℃では、89.1, 93.3および93.4%となり、いずれの温度でも、PETの仕込み量が1gの場合よりも2および3gの場合の方が回収率が高く、約93%に達する。したがって、PETの融点付近の温度の高温水中での加水分解はすみやかに進行しており、PETの仕込み量に対して高温水量が多過ぎなければ、テレフタル酸の回収率も高い。

ところで、比較的低温でも同じように加水分解が進行するのではないかと考え、2gのPETを230℃で30分間加水分解させた。遠心沈降物量は1.526gで、そのIRスペクトルおよびDSC曲線は前述のFig. 2および3に示してある。250および270℃の場合にかなり近い純度(わずかに、後で述べるモノ(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートが混在する)のテレフタル酸が得られており、その回収率も88.3%とかなり高いことがわかった。

3.3 上澄み液からの析出物の同定

加水分解の際の高温水の温度が250および230℃であった場合の上澄み液では、室温で静置して

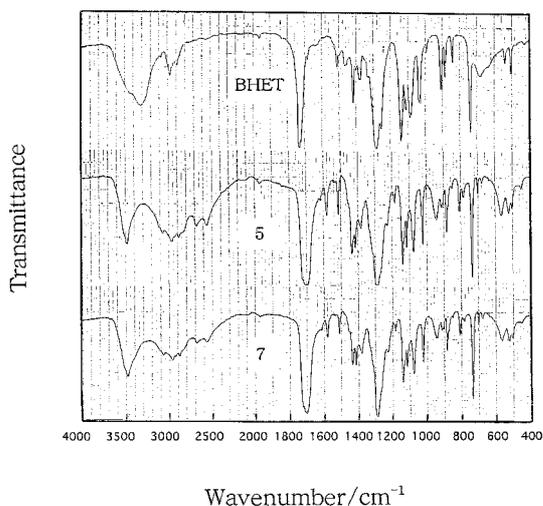


Fig. 4 IR spectra of bis (2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) and deposits from supernatant obtained in Expt Nos. 5 and 7

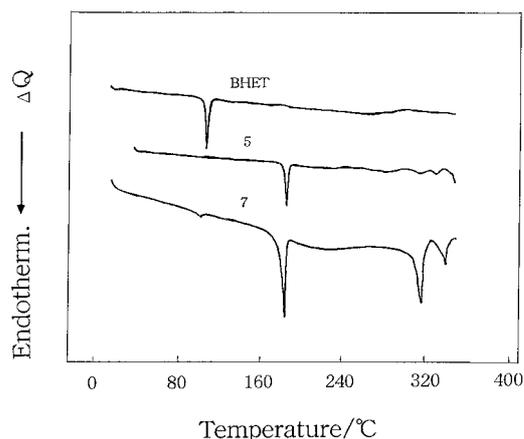


Fig. 5 DSC curves for BHET and deposits from supernatant obtained in Expt Nos. 5 and 7

いるうちに、新たに結晶が析出した。その量はわずかであったが、そのIRスペクトルおよびDSC曲線をFig. 4および5に示す。両図には比較のために、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートについての測定結果も示した。Fig. 5を見ると、250°Cでの加水分解の上澄み液からの析出物は約180°Cで融解する単一の結晶性物質であることがわかる。また、Fig. 2および4から、この析出物がテレフタル酸でもビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートでもないことがわかる。しかし、両者とのスペクトル上の類似点は多い。特に、テレフタル酸の場合の芳香族カルボン酸に由来する1700~1680 cm^{-1} の吸収⁹⁾とビス(2-ヒドロキシエ

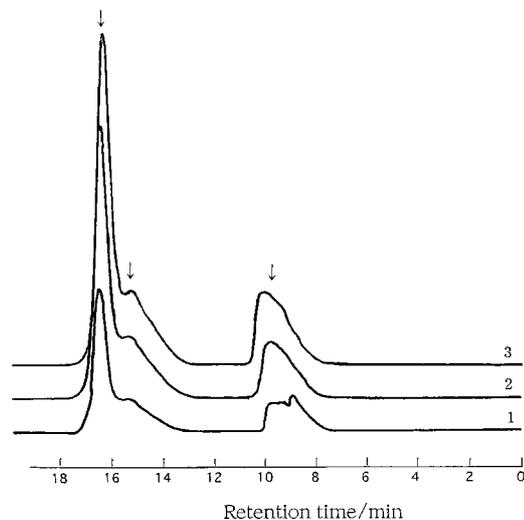


Fig. 6 Chromatograms of supernatant obtained in Expt Nos. 1, 2 and 3

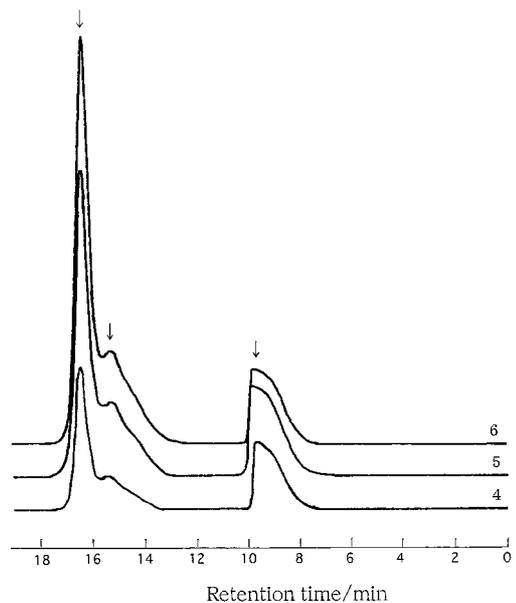


Fig. 7 Chromatograms of supernatant obtained in Expt Nos. 4, 5 and 6

チル)テレフタレートの場合の芳香族エステルに由来する1730~1717 cm^{-1} の吸収⁹⁾の両方が見られる。この析出物のスペクトルに鋭い3500 cm^{-1} の吸収ピークが現れており、この化合物が水酸基を有する化合物であることを示し、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの場合とは分子間水素結合の状態^{9,10)}が異なっている。すなわち、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートにおいては、分子間水素結合がpolymericである^{9,10)}が、こ

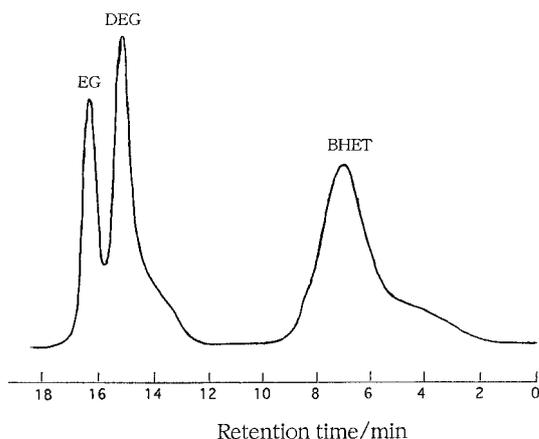


Fig. 8 Chromatogram of a solution of four substances (TPA, BHET, ethylene glycol (EG) and diethylene glycol (DEG)) and water. It seems that TPA is hardly held in solution in water.

の析出物においてはdimericであり¹⁰⁾、水酸基が会合し難い状態になっていることがわかる。以上の結果から、この析出物はモノ(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートと推定される。なお、230℃での加水分解で得られた上澄み液からの析出物はFig. 5からわかるように、単一物ではなく、微量のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートなども混在している混合物である。しかし、Fig. 4から主成分はモノ(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートであると考えられる。

3.4 上澄み液中の加水分解生成物の同定

Expt Nos. 1～3および4～6で得られた上澄み液のクロマトグラムをFig. 6および7に示す。いずれの場合も、少なくとも3つ以上の成分が溶解していることがわかる。室温で水にテレフタル酸、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート、エチレングリコールおよびジエチレングリコールを混合して得た水溶液のクロマトグラムをFig. 8に示す。テレフタル酸は、水に難溶であるので、このような水溶液中にはほとんど存在せず、クロマトグラム上にも、明確なピークが認められない。しかし、他の3つの成分では、相当するピークが特定の位置に現れている。この図との比較から、いずれの上澄み液にもエチレングリコールとジエチレングリコールは溶解しているが、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートは溶解していないことがわかる。このことは、PETの加水

分解過程で当然生成するビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートが250および270℃では、さらに加水分解されて、モノ(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートやテレフタル酸になることを示している。したがって、Fig. 6および7のいずれにも現れている保持時間約10分のピークは、上澄み液中にモノ(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートが溶解していることを示しており、この化合物はテレフタル酸よりは水に溶けやすく、濃度も低かったため、3.3で述べたように、室温で静置しているうちに、析出したと思われる。

いずれにしても、PETの融点付近の温度の高温水中では、PETは容易に加水分解され、その際、PETに対して水が適量であれば、遠心分離によって約93%の収率でテレフタル酸を回収できるが、上澄み液にはモノ(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートが溶解しているため、回収条件によっては、この化合物の析出・混入が起こり得ることを念頭に入れて置かなければならない。

参考文献

- 1) 福里隆一：超臨界水のリサイクル技術への適用(99-1 高分子と水に関する研究会, 2000)。
- 2) 新井邦夫：高分子加工, Vol.42, No.11, 22 (1993)。
- 3) 阿尻雅文, 佐藤修, 町田勝彦, 斎藤功夫, 新井邦夫：化学工学論文集, Vol.23, NO.4, 505 (1997)。
- 4) 小方芳郎, 井上正一：ローランドヒル合成繊維(丸善株式会社, 1957) 158。
- 5) 志田正二：化学辞典(普及版)(森北出版株式会社, 1981) 74, 815, 1206。
- 6) 青木勝博, 岩月繁典, 岡本正雄：山形大学紀要(工学), Vol.27, No.1, 7 (2002)。
- 7) 石塚修, 岡本正雄, 田島昌明：山形大学繊維製造研究施設報告, Vol.8, 19 (1972)。
- 8) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭：化学辞典(株式会社東京化学同人, 1994) 1134。
- 9) L.J.Bellamy：The Infra-red Spectra of Complex Molecules (1958) 96, 162, 179。
- 10) 中西香爾：赤外線吸収スペクトル-定性と演習-定性編(株式会社南江堂, 1960) 36。