



Title	廃PETボトルのケミカルリサイクル技術
Author(s)	田中, 一穂; 鈴木, 健治
Description	第10回衛生工学シンポジウム (平成14年10月31日 (木) -11月1日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 6 廃棄物 . 6-2
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 10, 153-156
Issue Date	2002-10-31
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/7124">https://hdl.handle.net/2115/7124</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	10-6-2_p153-156.pdf



## 6-2 廃PETボトルのケミカルリサイクル技術

田中 一穂 (月島機械株)、鈴木 健治 (月島機械株)

### 1. 緒言

2000年4月からの容器包装リサイクル法全面施行に先駆け、1997年4月よりPETボトルは法に基づく分別収集及び再商品化が始まっている。PETボトルの需要量は年々増加し、また消費者のリサイクル意識の向上により Fig.1 に見られるようにその回収量も順調に増加しており、2004年度には回収量 23 万トン、リサイクル率も 50%を越えると推定されている<sup>1)</sup>。

現在、回収されたPETボトルは、そのほとんどがマテリアルリサイクルと呼ばれる方法にて、衣服・カーペット用繊維やシートなどに使われており、飲料用容器としてはまだ使用されていない。持続的な循環型社会の構築のためには、ボトル to ボトルリサイクルを含めた、用途に限定のないケミカルリサイクルの開発が望まれており、各企業や機関によってPET原料であるモノマーまで戻すケミカルリサイクルが盛んに研究されている<sup>2), 3)</sup>。PETのケミカルリサイクルについては種々の方法が提案されているが、経済性等の課題から工業化段階に入った企業は数社に留まっている<sup>4)</sup>。

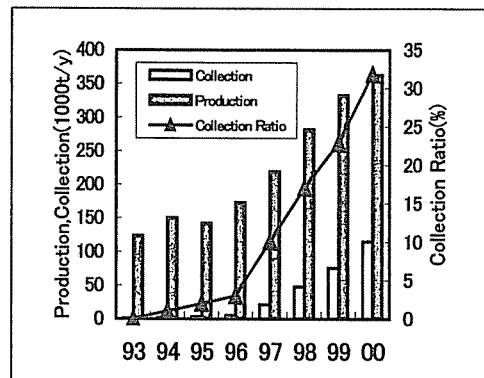


Fig.1 PET production and Collection<sup>1)</sup>

こうした背景のもと筆者らは、大手容器メーカーと共同でPETボトルをテレフタル酸とエチレングリコールとして、高効率且つ低コストで回収するケミカルリサイクルプロセスの実証試験を行った。

### 2. 方法

#### (1) 基本反応

本方法はエチレングリコール (以下EG) 中においてPETボトルを加アルカリ分解し、その後EG分離・異物除去・中和晶析を行い、テレフタル酸を得るものである。基本反応式は Fig.2 の通りであり、本研究ではアルカリを炭酸ナトリウムとし、中間体としてテレフタル酸ナトリウムを得ることとした。

#### (2) ベンチスケールテスト

本研究は、当社環境プロセス開発センター(市川市高谷新町)に設置した回収PETボトルケミカルリサイクルパイロット機(15kg/Hr)にて実施した。原料としては市中回収廃PETボトル破碎フレークを入手し、テストを実施した。Fig.3 にブロックフロー、Fig.4 に設備の外観写真を示す。

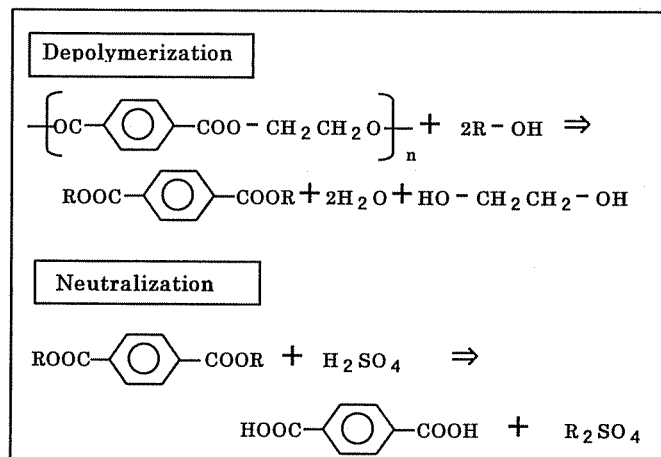


Fig.2 Chemical Reaction for PET Bottles Recycling

[連絡先] 〒104-0051 東京都中央区佃2-17-15 月島機械株式会社・研究開発部・商品開発グループ  
田中 一穂 Tel(03)5560-6573 Fax(03)5560-6753 E-mail: ka\_tanaka@tsk-g.co.jp  
キーワード: PET ボトル、ケミカルリサイクル、テレフタル酸、エチレングリコール、アルカリ分解

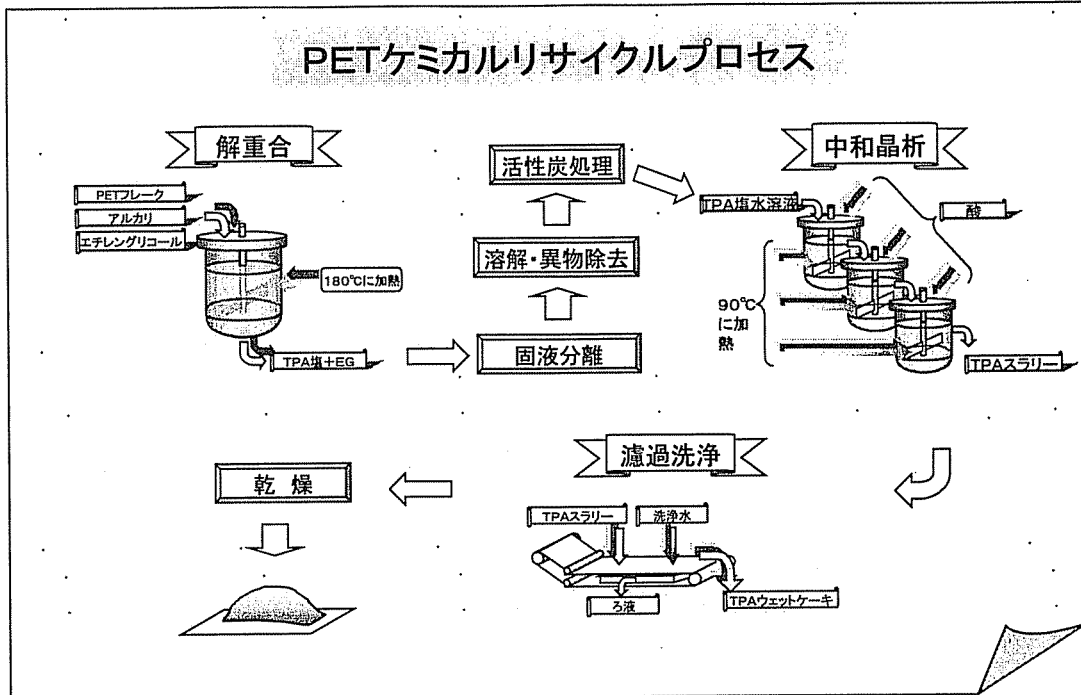


Fig.3 PET Chemical Recycling Flow

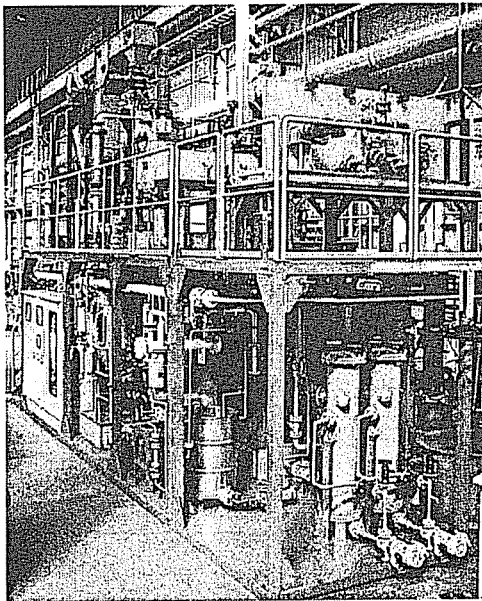


Fig.4 PET Recycling Pilot Plant

### (3) リサイクルプロセス

本リサイクルプロセスの各工程を、Fig.3 に示すフローに沿って詳細を示す。

#### 前処理工程

回収したPETボトルを、粉碎・洗浄・選別及び乾燥工程により約8mm□のPETフレークとする。

#### 解重合工程

170～185℃に加熱したEG中にPETフレークと等モル比で1.0～1.2倍の炭酸ナトリウムを供給し、反応分解を行う。反応条件は以下の通りである。

温度	圧力	時間
170～185℃	常圧	0～40分

#### 濾過工程・EG回収工程

解重合反応によりPETをテレフタル酸ナトリウムとEGに分解する(Fig.2 参照)。テレフタル酸ナトリウムはEGに不溶であるため、ろ過などの固液分離操作にてEGの一部を分離し次工程へ送る。分離したEGは精製・回収工程へ送り、回収EGは解重合工程にて再使用する。

#### 溶解工程

テレフタル酸ナトリウムと残EGの混合ケーキを水に溶解し、テレフタル酸ナトリウム水溶液とする。

### 異物除去工程・活性炭吸着工程

ポリプロピレン(PP)やポリエチレン(PE)等のその他樹脂及び未反応PETは水に溶解しないため、スクリーンにて除去する。また着色成分などの溶解性不純物は活性炭にて除去する。

### 中和・析出工程

不純物を除去した処理液はpH6~9とアルカリであり、これに硫酸を添加してpHを1~4と酸性にすることで、テレフタル酸ナトリウムをテレフタル酸とする(Fig.2 Neutralization 参照)。製品テレフタル酸の品質は、この中和析出条件に大きく左右される。今回のテスト条件は以下の通りである。

温度	圧力	使用した酸	濃度	中和操作
60~96℃	常圧	硫酸	4N	1段または2段

### 洗浄・ろ過工程・乾燥工程・中和塩回収工程

テレフタル酸は純水にて洗浄後ろ過装置にてろ過した後、乾燥機にて水分を除去し、製品テレフタル酸とする。また洗浄工程から得られるろ液中には中和塩が含まれる。本研究ではボウ硝( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )が得られるため、回収工程において結晶として回収し製品とした。

## 3. 結果

### (1) 解重合工程

解重合温度185℃における反応時間と解重合液中オリゴマー濃度を Fig.5 に示す。PET投入開始からオリゴマーは増加し、その後減少し約40分ではほぼゼロとなった。これより解重合条件は、185℃・40分とした。また分解率は平均99%であり、本プロセスにおいて、常圧で高い回収率が達成できる事が確認できた。未分解PETについては、再び解重合槽に投入し分解する。

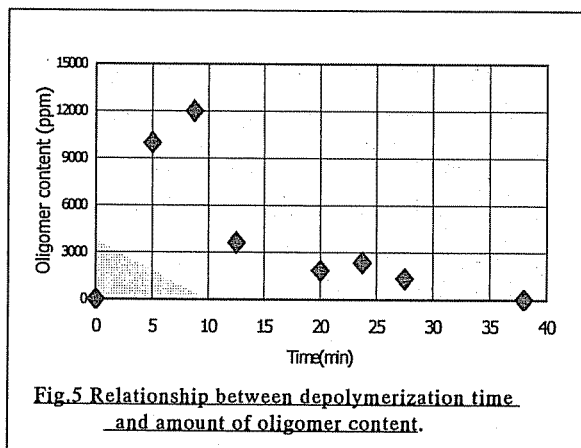


Fig.5 Relationship between depolymerization time and amount of oligomer content.

### (2) 中和・析出工程

中和温度・中和方法の結果を Fig.6,7 に示す。中和温度は90℃以上とし、硫酸を2段階で加えることで、pHを段階的に下げてテレフタル酸結晶を晶析させることにより、40~90μmの結晶が得られる事が分かった。

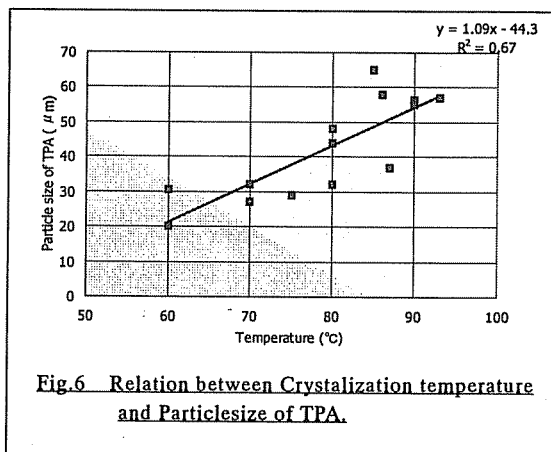


Fig.6 Relation between Crystallization temperature and Particlesize of TPA.

### (3) リサイクル品を用いたPETボトル製作

本パイロット試験にて得られたテレフタル酸サンプルの純度は、99.9%以上となった。またPP,PEを除く投入PETフレークに対する回収率は、モル比で98%以上となった。またこのテレフタル酸を25%使用し、PET樹脂を重合してボトルを製作す

るとともに、FDA 及び厚生労働省規格の溶出試験を行ったところ、Table.1、2 に示す様に問題はなく、ボトル to ボトルリサイクルとして使用できることが確認できた。

#### 4. 経済性評価

今回のテスト結果に基づいて、本プロセスの経済性を試算した。本プロセスでは、廃PETボトルよりテレフタル酸、EG、ポウ硝（酸として硫酸を使用した場合）が製品として得られる。設備費・ランニングコスト・人件費及び各製品販売を考慮し、テレフタル酸の製造コストを試算すると、8000ton/y 規模の設備でバージン材とほぼ同等となる。一般にケミカルリサイクルは経済性の問題から大量処理が必要と言われるにもかかわらず、数万トン規模の廃PETボトルの確保は難しい事も推察される。しかしながら、本方法であれば現在稼働中のマテリアルリサイクル設備と同程度の規模で採算の取れる設備となる試算結果が得られた。

#### 5. 結言

PET ボトルの加アルカリ分解によるケミカルリサイクルについて、実用化に向けた研究を行った。本研究により、PET ボトルより純度99.9%のテレフタル酸をモル比で98%以上の回収出来ることが確認された。また、本研究により得たデータを基に試算すると、バージン材とほぼ同等のコストでテレフタル酸を製造できることが分かった。これにより市中回収品からテレフタル酸を経由し、新規PETボトルを製造できるケミカルリサイクルのループ（B to B）が完成できる可能性を見出した。

今後は本プロセスを採用したリサイクルシステム構築のために、更なる経済性の向上と、リサイクルテレフタル酸を使用したPET樹脂の幅広い適応及びボトル以外のポリエステル製品リサイクルへの適用も検討してゆくものである。

参考文献

- 1): PET ボトル推進協議会 PET ボトルリサイクル年次報告書 (2001年度版)
- 2): 関東レリサーチセンター PET ボトルリサイクルの現状と展望
- 3): 特開平 9-286744 (財)生産開発化学研究所 「ポリエチレンテレフタレートよりテレフタル酸とエチレングリコールとを回収する方法」
- 4): 奥 彬 「ペットボトルのモノマールサイクル」 : 廃棄物学会誌別冊, Vol. 13, No.2, pp. 91-98, (2002)

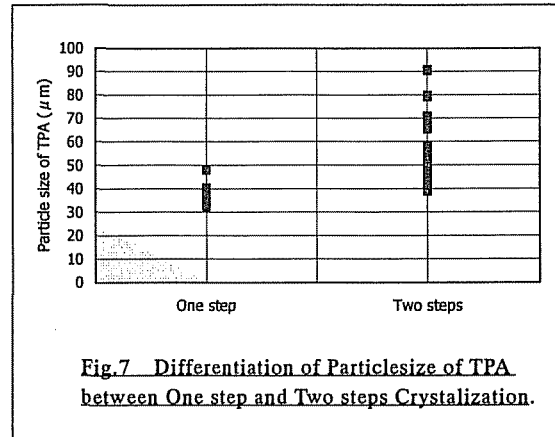


Fig.7 Differentiation of Particlesize of TPA between One step and Two steps Crystallization.

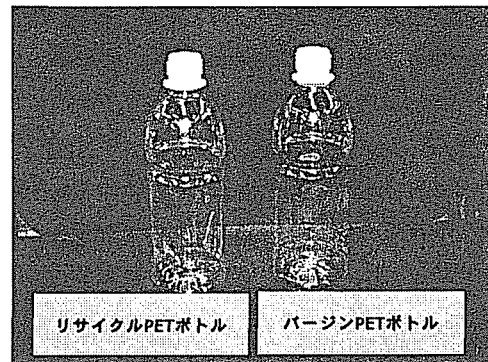


Fig.8 Recycle PET Bottle

Table.1 Leaching test on FDA standard

Percolation leaching condition			evaporation residue		
			Conc.	mg account/in <sup>2</sup>	Upper Limit
(f)	(i)	water 121 °C 2hours	<5ppm	<0.05 mg/in <sup>2</sup>	0.2 mg/in <sup>2</sup>
	(ii)	n-Heptane 65.5 °C 2hours	<5ppm	<0.05 mg/in <sup>2</sup>	0.2 mg/in <sup>2</sup>
(g)	(i)	water 121 °C 2hours	<5ppm	<0.05 mg/in <sup>2</sup>	0.2 mg/in <sup>2</sup>
		n-Heptane 65.5 °C 2hours	<5ppm	<0.05 mg/in <sup>2</sup>	0.2 mg/in <sup>2</sup>
	(ii)	50% ethanol 49 °C 4hours	<5ppm	<0.05 mg/in <sup>2</sup>	0.2 mg/in <sup>2</sup>

Depend on FDA standard § 177.1630

Table.2 Results of Material and leaching test on the Minstrv of MHW.

Examination Item	Results
Material test	
Cd	N.D
Pb	N.D
Leaching test	
Heavy metal	N.D
Potassium permanganate	N.D-0.6ppm
Sb	N.D
Ge	N.D
Evaporation residue	<5ppm
n-Heptane	<5ppm
20% Ethanol	<5ppm
water	<5ppm
4% Acetic acid	<5ppm

Depend on the notification No.370 of the Ministry of Health and Walfare ,Japan