

超臨界メタノールを用いたPETボトルのケミカルリサイクル技術

Development of Chemical Recycling Process for Post-Consumer PET Bottles by Methanolysis in Supercritical Methanol

源 田 稔 矢 野 文 敏 近 藤 雄 一
松 原 亘 大 本 節 男



平成9年の容器包装リサイクル法施行以来、使用済みPETボトルを繊維やシート等へ変換するリサイクルが行われている。一方、この使用済みPETボトルをその原料となるモノマへ再生し再度飲料用ボトルへリサイクルするケミカルリサイクルが、“循環型社会”に最も適している技術としてニーズが高まっている。弊社では、超臨界メタノールを用いPETを短時間で分解しモノマに戻すケミカルリサイクルプロセスの開発を行っている。弊社開発プロセスの適用により石油から製造した原料モノマと同等な品質を有するモノマが使用済みPETボトルから回収できることを確認した。また、FS (Feasibility Study) の結果、経済性が成立することも確認した。

1. はじめに

PETボトル生産量は飲料用ボトルを中心に、ここ数年急激に伸びており（平成11年：39万トン、平成12年：36万トン）、今後もその利便性から生産量は更なる伸長が見込まれている。

一方、平成9年の容器包装リサイクル法施行以来、自治体を通じた使用済みPETボトルの回収率も急上昇し（平成11年：22.8%、平成12年：34.5%）、平成17年には50%を超える可能性がある。使用済みPETボトルの再商品化量も繊維、シートを中心に伸長している（平成11年：4万トン、平成12年：6.9万トン）。

しかしながら、これら繊維、シートの再商品化量は、頭打ちの傾向があり、いずれは回収量の増加に対応できなくなるとも考えられている。

そこで、弊社では使用済みPETボトルを超臨界メタノールを用いた分解⁽¹⁾（メタノリシス法）により、PETボトルを構成するPET樹脂の原料であるモノマを回収する技術開発に着手した⁽²⁾。弊社では本技術の実用化により、PETボトルからPETボトルへの理想的な循環型リサイクル（いわゆるB to Bリサイクル）を構築すること及び資源消費とごみ発生量の最小化を目標としている。現在本技術開発はパイロットプラントによる実証段階にある。

本報では、PETボトルのB to Bリサイクル事業性の視点が

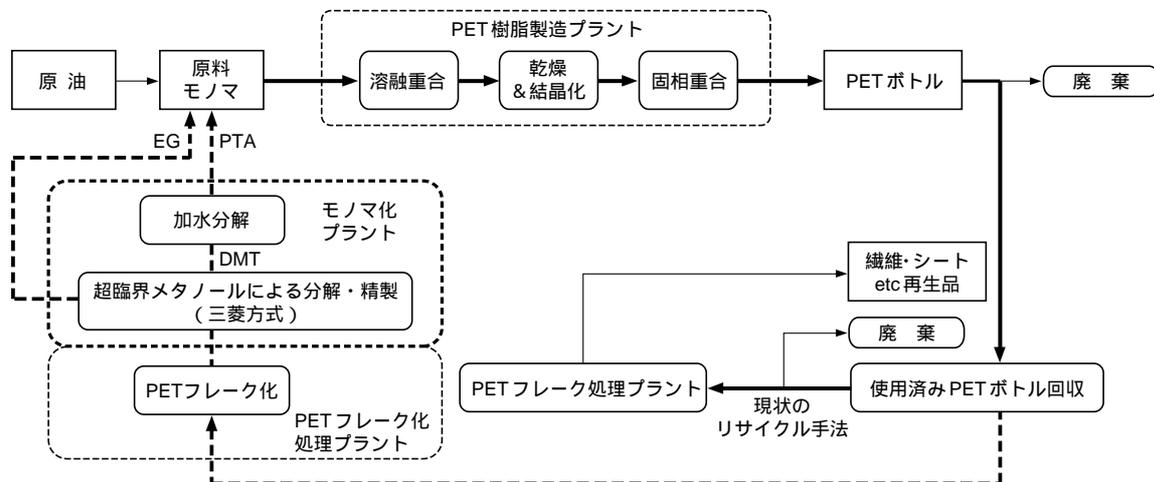


図1 超臨界メタノールによるPETのケミカルリサイクルプロセスのフロー（三菱方式）

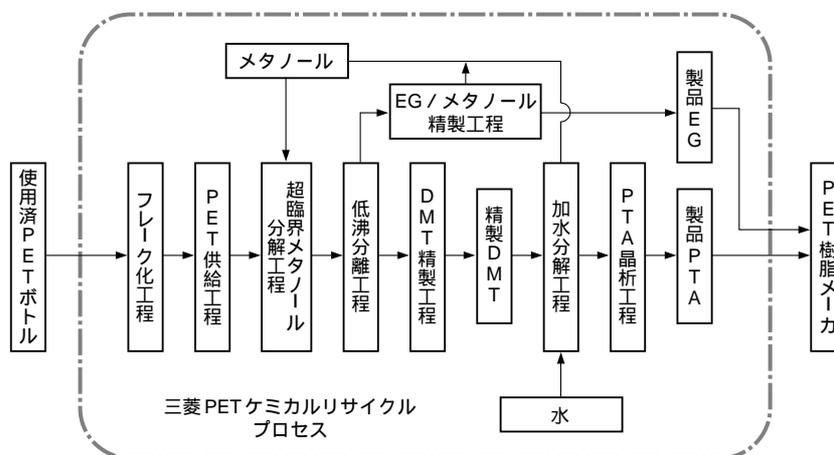


図2 超臨界メタノールによるPETのケミカルリサイクル概略プロセスのフロー（三菱方式）

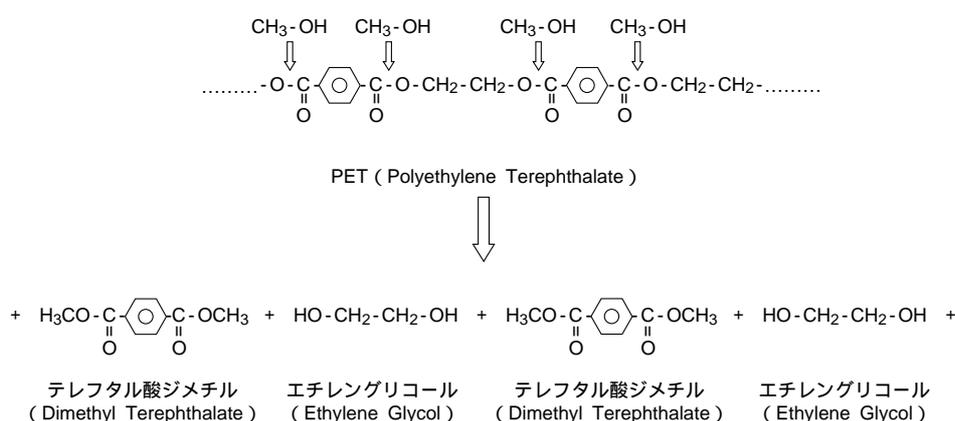


図3 PETの加アルコール分解反応モデル式 超臨界状態のメタノールがPETのエステル結合に作用し加アルコール分解（メタノリシス）が起こる。

ら弊社開発技術を紹介する。

2. リサイクル事業の成立条件

PETボトルのB to Bリサイクル技術を事業化させるためには、次の3つの課題を克服する必要がある。

技術的な課題：回収されたモノマの品質が石油から製造されるバージン品と等価の品質を有すること。

経済的な課題：事業の経済性が成立し採算を確保できること。

リサイクル事業固有の課題：リサイクルプラントを稼働させるに必要な量の使用済みPETボトルを入手できること。

3. 三菱方式によるPETリサイクルシステム

3.1 リサイクルフロー

三菱方式の超臨界メタノールを用いた使用済みPETボトルのケミカルリサイクルプロセスのフローを図1及びその詳細を図2に示す。使用済みPETボトルは、フレーク化工程において前処理される。フレーク化されたPETは、超臨界メタノール分解工程に送られる。ここで、加アルコール分解反応が進行⁽³⁾し、モノマ（DMT：テレフタル酸ジメチルとEG：エチレングリコール）に分解される。反応モデル式を

図3に示す。分解されたモノマ（DMTとEG）は、次の精製工程に送られ、蒸留法により分離・精製される。精製されたモノマ（DMTとEG）の内DMTは、加水分解工程⁽⁴⁾を経ることによりPTA（高純度テレフタル酸）へ変換される。精製されたEG及び変換されたPTAはPET樹脂の原料モノマとして既存のPET樹脂製造プラントへ供給され理想的な循環型リサイクルが構築される。

3.2 三菱方式の特徴

三菱方式は、新規開発技術である超臨界メタノールを用いたPETの高速分解プロセスと既存技術であるDMT加水分解プロセスを組み合わせることでPETの原料モノマであるPTAに変換することを特徴とするプロセスである。また本プロセスには、回収された使用済みPETボトルに混入すると予想される異種プラスチック等不純物を不純物の性状に応じて除去する工程を設けていることも本方式の特徴の一つである。超臨界メタノールを用いる利点は以下のとおりである。

超臨界流体が有する高反応性を利用することにより、短時間で反応を完了させることが可能であり、分解反応器を含めた分解工程を小型化できる。超臨界メタノールを用いる分解法と従来の分解法との比較を表1に示す。表1から明らかのように超臨界メタノールを用いる三菱方式は分解を短時間で完了させることが可能である。

表1 従来技術との比較

分解用溶媒	反応温度 ($^{\circ}$)	反応圧力 (MPa)	反応時間	触媒	回収モノマ	出典
超臨界メタノール(弊社)	300	15	10分	不使用	DMT/EG	弊社所有技術
超臨界メタノール(他機関)	300	6	30分	不使用	DMT/EG	文献(5)
亜臨界メタノール(弊社)	230	6.5	5時間 [*])	不使用	DMT/EG	弊社所有技術
液体メタノール	180	2.5	5時間以上	使用	DMT/EG	文献(5)
エチレングリコール	190~200	3~4	5時間以上	使用	BHET	文献(5)

^{*}): 分解率80%



図4 連続分解試験装置 ラボ試験用分解装置の外観を示す。

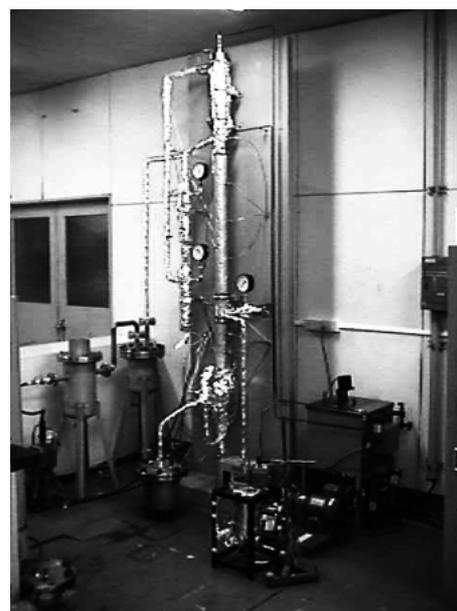


図5 連続精製試験装置 ラボ試験用精製装置の外観を示す。

分解の際に触媒を必要としないため、反応操作がシンプルかつ触媒除去工程が不要である。

EGを用いた分解(グリコリス法)では、沸点が400以上となるような高沸点分解物(BHET:ピスヒドロキシエチルテレフタレート)が生成するため、精製には特殊精製操作を必要とするが、本法では分解生成物がDMT(沸点288 $^{\circ}$)・EG(沸点198 $^{\circ}$)であるため、通常の蒸留法が採用でき精製工程が簡素化できる。

また、PTAに変換する利点は以下のとおりである。

PET樹脂の原料であるPTAに変換するため、既存のPET樹脂メーカーに原料として販売することが可能である。

現在国内ではPTAから製造されるPET樹脂のみがPETボトルの原料として使用されている現状から、国内既存の製造・流通システムと共存可能なボトルからボトルへのリサイクルが可能となる。

3.3 回収モノマの品質

三菱方式で回収されるモノマの品質を確認するため、使用済みPETボトルから製造されたPETフレークを原料とし、図4、図5に示す連続分解装置及び連続精製装置を用いてDMTとEGの試作を実施した。またここで得られたDMTを加水分解法でPTAへ変換しその品質を確認した。表2に得られたEG、DMT、PTAとそれらのバージン品との比較⁽⁵⁾

表2 回収モノマの品質

回収モノマ	回収モノマの純度 (%)	バージン品の純度 (%)
PTA	99.9	99.9
DMT	99.9	99.9
EG	99.0	99.0

を示した。表2より明らかのようにバージン品と同等の純度を有すモノマを回収することができた。また回収したモノマ中の不純物分析を行った結果からもバージン品と同等の品質を有するモノマを回収できることを確認した。さらに、回収したPTAは、化学メーカーからバージン品と同等の品質を有しているとの評価も得ている。本試作により、使用済みPETボトルから三菱方式を経ることにより、石油から製造されるバージン品と等価な品質を有するモノマが回収される目処を得た。

4. 事業の経済性

平成9年に施行された容器包装リサイクル法の下では、再商品化事業者は、入札で落札した処理量に応じ処理委託料を容器包装リサイクル協会から得ることができる(図6)。この法律の施行範囲内において、三菱方式によるPETボトル

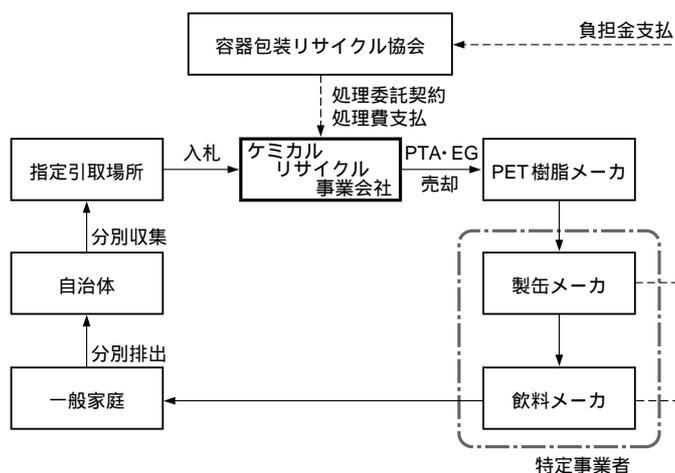


図6 PETリサイクルに係る事業スキーム

のB to Bリサイクル事業のFS (Feasibility Study) を行った。FSの結果、処理量2～4万トン/年規模(市町村から払い出されるPETペールベース)のプラントにおいて採算が確保できる結果が得られた。

5. 使用済みPETボトルの入手

事業の成立性から2～4万トン/年の使用済みPETボトルを回収する必要がある。この必要量が確保できる地域へのプラント設置とプラントを設置した近隣地域と密着したリサイクルの仕組み作りがサイクル事業を成立させるためのキーと考えている。今後は技術開発と並行に同仕組みも考慮にいられたシステム開発を進める。

6. ま と め

現在までの技術開発研究にて、バージン品と等価な高純度モノマの回収が可能であること及びFSにおいて経済性が確

保できることの目処を得た。今後、同開発技術を用いたプラント玉成に向けパイロットプラントにて実用化への検証を行っていく一方で事業性が確保できる事業スキームを構築していく所存である。

参考文献

- (1) 末岡靖裕ほか、廃プラスチックのケミカルリサイクル技術、三菱重工技報 Vol.36 No.3 (1999) P.146～149
- (2) 近藤雄一ほか、超臨界メタノールによるPETモノマ化技術の開発、第9回資源循環技術研究発表会講演論文集(2001) P.27～30
- (3) 後藤元信ほか、超臨界メタノールおよび超臨界水によるPETの分解中、化学装置2月号(1999) P.47～51
- (4) アントン・シェーンゲンほか、テレフタル酸を製造する方法、特許公告 昭57-53332
- (5) 佐古猛、超臨界流体を用いる化学プロセス技術 - 環境問題対策から高効率新反応プロセスまで -、平成10年度NEDO最先端技術講座(平成10年11月17日)



源田稔
神戸造船所
環境プラント部
環境プラント設計課



矢野文敏
神戸造船所
環境プラント部
環境プラント設計課
主席



近藤雄一
神戸造船所
環境プラント部次長



松原巨
技術本部
広島研究所
化学プラント研究推進室



大本節男
技術本部
広島研究所
PEFC開発センター
主席