

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560795

研究課題名（和文） リサイクルプロセス構築のための高温水中でのモノマー類の
熱安定性評価と基礎物性測定研究課題名（英文） Thermal stability evaluation and basic physical properties
measurement of monomers in high temperature water for Chemical recycling of polyester

研究代表者

佐藤 修（SATOU OSAMU）

独立行政法人産業技術総合研究所・コンパクト化学システム研究センター・主任研究員

研究者番号：20357148

研究成果の概要（和文）：

テレフタル酸（TPA）の溶解度測定装置を構築し、全有機炭素計（TOC）による定量を試みた。また、ポリブチレンテレフタレート（PBT）の分解実験を行い、分解挙動を検討し、TPAとテトラヒドロフランを、収率90%および80%で回収できた。地域分散処理を前提とした高温水を利用するPETおよびPBTのケミカルリサイクルモデルを構築（処理能力1000kg/日）、コンピューターシミュレーションによる基礎プロセス部分のエネルギー計算を行った。

研究成果の概要（英文）：We studied the aqueous solubility of terephthalic acid (TPA), which was determined using a flow apparatus and the saturated liquid compositions were analyzed by a total organic carbon analyzer. Also we studied the depolymerization of poly(butylene terephthalate) (PBT) resin, which is a copolymer of TPA and 1,4-butanediol (1,4-BDO), in high-temperature liquid water for the development of green chemical recycling system. TPA and tetrahydrofuran (THF) were obtained by the treatment of PBT in water at above 498 K. From the results of the treatment of 1,4-BDO in water, we propose that THF was produced by the dehydration of 1,4-BDO, which could be enhanced by the proton from TPA. In addition, we report the energy balance for the production of TPA and THF from PBT in high-temperature liquid water.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、反応工学・プロセスシステム

キーワード：気・液・固・超臨界流体反応操作、化学工学、シミュレーション工学、廃棄物再資源化、物性実験

1. 研究開始当初の背景

(1) 年間約1400万トンにもものぼるプラスチック類の生産には、化学用原料となる石油製

品（ナフサ約5000万キロリットル）の40%が使用されており、廃棄プラスチック（年間約1000万トン）の効率的再資源化は重要な

社会課題のひとつである。ここ数年の原油市場の高騰もあり、プラスチックリサイクル率は60%を超えたものの、その内訳を見ると燃焼時のエネルギー回収を目的としたサーマルリサイクル 66% (414 万トン)、再成形加工して樹脂のまま利用するマテリアルリサイクル 29% (185 万トン) が中心であり、資源循環利用の観点からより有用と考えられるケミカルリサイクル (廃プラスチックの原料モノマー化、油化) は5% (29 万トン) に満たない。

(2) 国内生産されるプラスチックの上位を付加重合ポリマー (ポリエチレン、ポリプロピレン等) が占めているが、年間 72 万トン (生産量第6位) のポリエチレンテレフタレート (PET) はエチレングリコール (EG) とテレフタル酸 (TPA) の重縮合ポリマーであり、両者間のエステル結合を化学的に解重合することで容易にモノマーに戻すことができる。

(3) 上記の社会情勢を鑑み、申請者らは各市町村で回収した使用済み PET をその場で原料モノマー化する分散処理を念頭に、コンパクトでシンプルなプロセスとして有機溶媒や酸・アルカリ触媒を使用しない「水」だけによる PET 加水分解の利用を検討し、300°C (飽和蒸気圧下) の水中で PET は TPA と EG とに、それぞれ 90% 以上の高い収率で分解 (反応時間 10 分) できることを見出した (O. Sato et al., *Fluid Phase Equilibria*, 228, Special, (2005) 523-525.)。さらに生成した TPA を反応系に加えると PET の分解温度を低下できることも明らかにした (特許出願中。特願 2006-137077「ポリエステルの高温水による分解法」)。

2. 研究の目的

高温水によるポリエステル樹脂のケミカルリサイクルプロセスの設計に必要な反応条件下における原料モノマーの存在形態、平衡定数、熱安定性ならびに微量副生物の検出確認、高温水への溶解度測定を行う。得られた知見を基にコンピューターシミュレーションによるエネルギー計算を行い、ケミカルリサイクルプロセス実用化のモデル提案を行う。

3. 研究の方法

(1) TPA の高温水中での熱安定性および溶解度測定

オートクレーブを用いて、TPA の高温水中での長時間処理を行い、分解率から熱安定性を評価した。溶解度測定は、ステンレスチューブ・Swagelok 継手を組み合わせ、内部に TPA を充填したカラム反応器を作成、入口部からシリンジポンプで蒸留水を連続供給して行った。カラム反応器全体を電気オープン

内に設置することで、温度制御を行った。また、冷却後の TPA 析出による流路閉塞を防ぐため、カラム反応器後の配管流路への水酸化カリウム水溶液の連続供給を同時に行った。TPA の定量は TOC 測定によって行った。得られた溶解度については、Nanina Han らの結果 (Separation and Purification Technology 16 (1999) 175-180) と比較検証を行った。

(2) ポリブチレンテレフタレート (PBT) の高温水中での分解実験

PET とともに代表的ポリエステル樹脂のひとつで PBT についても、高温水を利用するケミカルリサイクルプロセスモデル構築に必要な PBT の高温水中での分解反応、ならびに回収モノマーの1つである 1,4-ブタンジオール (1,4-BudOH) の高温水中での安定性・閉環反応について、SUS 型反応器 (SUS 管, Swagelok 継手により自作) と溶融塩炉 (現有) ならびにオートクレーブを用いて検討した。

(3) プロセスモデル構築&エネルギー試算

上記の(1)(2)の結果を基にシュミレーションソフト (VMGSIM) により、高温水による PET からの TPA および EG 回収システム、ならびに PBT からの TPA および TPA 回収システムのエネルギー計算およびプロセスモデル最適化を行う。

4. 研究成果

(1) 高温水中での TPA の熱安定性

内容積 100 cm³ の小型オートクレーブに、TPA 2mmol と蒸留水 50 g を仕込み、80°C および 300°C でそれぞれ 40 時間処理した。300°C のみガス発生が確認された。ただし、水溶液中に油層が見られず、芳香族炭化水素化合物特有の臭いもしなかったことから、主な分解反応は、TPA からカルボン酸基が脱炭酸し、安息香酸 (BZA) と二酸化炭素になったものと推察した。80°C の場合の全有機炭素の回収率を基に、300°C の処理後の全有機炭素量の減少率を求めると、1.37%であった。これは、TPA の 11.0% が BZA に分解した量に相当する。

分解実験結果で述べるが、PET および PBT の高温水中での加水分解反応は、数十分から 1 時間程度で完結することから、TPA の回収率への影響は、ほとんどないものと推察した。

ただし、次に述べる溶解度測定時に、十分な平衡時間 (= 飽和溶解度に達する時間) をとった場合には、影響が出る可能性を十分考慮する必要がある。

(2) 高温水に対する TPA の溶解度

試作した測定装置を用い、15MPa の液相への水への TPA 溶解度を測定したところ、25°C で 0.0484 g/l、200°C で 14.6 g/l であった。Nanina Han らの飽和蒸気圧下の結果は、それぞれ 0.0264 g/l、2.57 g/l であることから、本測定結果は、相対的に高い値となった。

また、アルカリ供給量から考えて本装置は

原理的に、溶解度 24.9 g/l までは測定可能なはずだが、250°C では冷却部の閉塞が生じ測定不能であった。Nanina Han らの溶解度式では 5.43 g/l であることから、高压条件下の水への TPA の溶解度は、飽和蒸気圧下に比べかなり高いものと推察された。今後、測定精度を上げるためには、サンプリング法だけでなく、分光器 (UV、IR) によるスペクトル法も検討すべきである。

プロセス設計上は、反応後の冷却・熱交換部分で TPA 析出が問題となる可能性が高いことが明らかとなった。

(3) 高温水中での PBT の分解特性

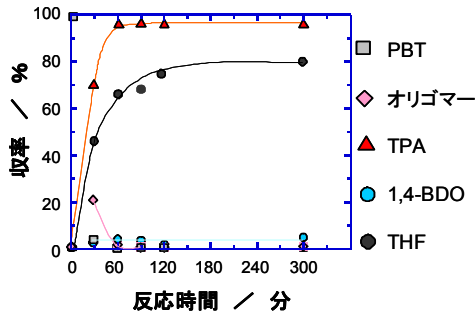


図 1. Product yields of depolymerization of PBT in water at 250°C

内容積 100 cm³ の小型オートクレーブに、PBT 5 g と蒸留水 50 g を仕込み、250°C で処理した結果を図 1 に示す。PBT は時間と共に分解し、処理時間 120 分で TPA、THF がそれぞれ 95%、80% で得られた。

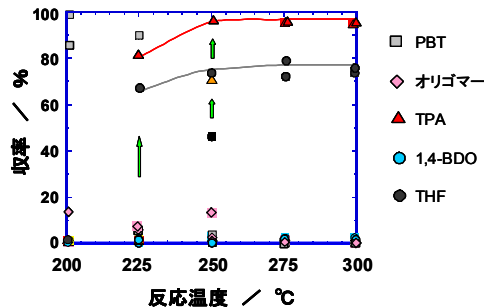


図 2. Effect of reaction temperature on depolymerization of PBT in water

図 2 に、処理温度の影響を示す。処理時間 30 分における PBT の分解は、225°C から見られ、高温ほど PBT の回収量は減少した。これに伴って、TPA ならびに THF の生成が増加した。更に処理時間を 120 分に延ばした場合、225°C および 250°C では PBT が減少、TPA、THF の収率が 30 分より増加した。一方、30 分の段階で、PBT、オリゴマーとも分解していた 275°C 以上では、TPA、THF 収率は 95%、80% と変化がなかった。このことから、275°C 以上では分解反応はほぼ 30 分で終了したものと考えられる。

高温水中での 1,4-BDO の THF への環化反応

が進行することは、既に報告されているが、筆者らは高温水中に TPA が共存した場合、そのプロトンによりジオールである EG の脱水反応が進行することを見出しており、同様な作用が、PBT の加水分解中に生成した 1,4-BDO の脱水反応に影響したものと考え、確認実験を行った (図 3)。小型オートクレーブに、

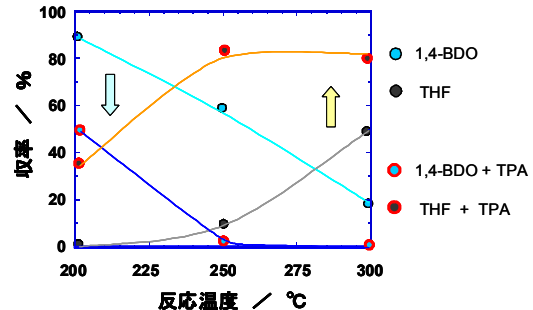


図 3. Cyclodehydration of 1,4-BDO in water for 30 min

PBT 5g 分の原料に相当する 1,4-BDO、2040mg と水 50g のみを入れた場合と、更に TPA 3770mg を共存させて場合について各温度で 30 分処理すると、水のみでも 250°C 以上で THF の生成は確認されるものの、300°C でもその収率は 50% に留まった。一方、TPA 共存下では、200°C から THF の生成が見られ、250°C 以上ですべての 1,4-BDO が検出されなかった。以上のことから、高温水中での 1,4-BDO の THF への変換反応は、同モル量の TPA 共存下で、著しく促進され、PBT の高温水処理で生成した 1,4-BDO は THF に変換されることを明らかにした。

(4) PET リサイクルモデルの構築とエネルギー計算

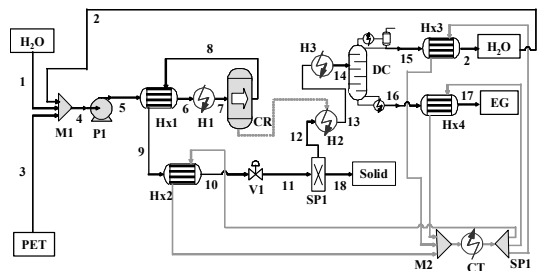


図 4. A continuous PET depolymerization model; M (mixer), P (pump), Hx (heat exchanger), CR (reactor), V (back pressure regulation valve), SP1 (solid-liquid separator), DC (distillation column), and CT (cooling tower)

仮定条件; (1) PET 処理能力: 1 日 1 トン (水 9.4 トン←ケース 1 相当)、(2) 処理温度 573K、圧力 10MPa、(3) PET 分解率 100%、TPA および EG 収率 100%、(4) 生成した TPA、EG は反応系内で安定、(5) 熱損失および TPA 分離エネルギーは計算に組み込まない

これまで実験結果を基に、図4に示すPETケミカルリサイクルプロセスモデルを構築、先に示したの仮定条件下、シュミレーションソフト (VMGSIM) によるエネルギー計算を行ったところ、蒸留塔への導入温度とPETと水比の影響が非常に大きいことがわかった。表1にPET/水比を変えた場合の、各部での消費エネルギーを示す。

表1. Energy consumption during a day

	Pump [kWh]	Heater [kWh]	Cooling Tower [kWh]	Distillation Column [kWh]	total energy [kWh]	energy cost [¥]*
Case 1 water ratio : 50	45.4	1180.8	2259.8	12907.7	16393.9	141,500
Case 2 water ratio : 25	23.7	550.6	1104.0	6445.4	8123.7	68,500
Case 3 water ratio : 16.7	16.4	313.7	720.0	4244.2	5294.3	43,100

*Heating energy: ¥15/kWh, Cooling energy: ¥2.7/kWh

ケース2で使用するエネルギーからTPA、EG生産価格をそれぞれ算出すると69円/kg、81円/kgと、現行バージン価格より安価になることより、本プロセスが経済的に成立する可能性があることが示唆された。

(5) PBTリサイクルモデルの構築とエネルギー計算

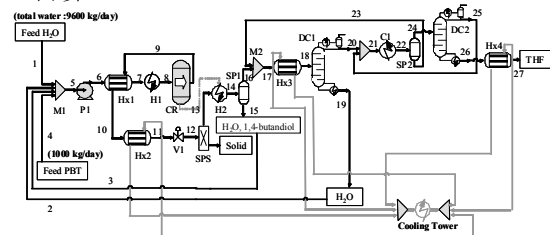


図5. A flow model to obtain TPA and THF by the hydrolysis of PBT

仮定条件; (1)PBT処理能力: 1日1トン(水9.6トン)、(2)処理温度573K, 圧力10MPa、(3)PET分解率100%, TPAおよび1,4-BDO収率100%、(4)1,4-BDOのTRFへの転化率95%

表2. Energy consumption during a day

	Pump [kWh]	Heater [kWh]	Cooling Tower [kWh]	Distillation Column [kWh]	total energy [kWh]	energy cost [¥]*
Case 4 Separation recovery of 1,4-BDO and THF	49.5	1456.6	4223.2	36492.0	42431.1	372,800
Case 5 Separation recovery of THF only	49.6	1461.6	3551.6	1601.3	8346.6	71,100

PETと同様に、PBTの構築したプロセスモデルを図5、仮定条件下、シュミレーションソフト (VMGSIM) によるエネルギー計算の結果を表2に示す。生成量の少ない1,4-BDOの分離エネルギーが非常に大きいため、1,4-BDOを分離せず、再び反応系に戻してTHFに変換することで、使用するエネルギーから算出したTPA、THFの生産価格は現行バージン価格より安価になった(ケース2)。PBTリサイクルプロセスも経済的に成立する可能性がある

ることが示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① Yoshio Masuda, Osamu Sato, Takafumi Aizawa, Masayuki Shirai, Akira Suzuki, “NUMERICAL SIMULATION OF HIGH-PRESSURE AND -TEMPERATURE WATER IN A 2 MM PIPE: WHAT IS THE CONDITION FOR THE RAPID INCREASE IN TEMPERATURE?”, Computational Thermal Sciences, 査読あり, Vol. 4, No. 2, 2012, pp. 99-106

DOI: なし

② Yoshio Masuda, Osamu Sato, Takafumi Aizawa, Masayuki Shirai, Akira Suzuki, “Flow Visualization and Numerical Simulation of T-junction Mixing of High-temperature High-pressure Water to estimate natural convection”, Proceedings of the 4th International Conference on Heat Transfer and Fluid Flow in Microscale, 査読なし, 電子媒体 (htffm-iv) 2011, p. 127

DOI: なし

③ Osamu Sato, Yoshio Masuda, Norihito Hiyoshi, Aritomo Yamaguchi, Masayuki Shirai, “Chemical Recycling Process of Poly(Ethylene Terephthalate) in High-Temperature Liquid Water”, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読あり, Vol. 43, No. 3, 2010, pp. 313 - 317

DOI: なし

[学会発表] (計16件)

① 増田善雄, 佐藤修, 鈴木明, 石黒徹, 横山千昭、“アモノサーマル法によるGa₂Nバルク単結晶育成時の流動伝熱解析”、2012年春季第59回応用物理学関係連合講演会、2012年3月17日、早稲田大(東京)

② 佐藤修, 増田善雄, 村上由香, 日吉範人, 山口有朋, 白井誠之、“ケミカルリサイクルプロセス開発を目的とした高温水によるポリエステル加水分解とプロセスモデル”、平成23年度化学系学協会東北大会、2011年9月17日、東北大(仙台)

③ Yoshio Masuda, Osamu Sato, Takafumi Aizawa, Masayuki Shirai, Akira Suzuki, “Flow Visualization and Numerical Simulation of T-junction Mixing of High-temperature High-pressure Water to estimate natural convection”, The 4th International Conference on Heat Transfer and Fluid Flow in Microscale, 2011年9月5日, Hilton Fukuoka Sea Hawk (福岡)

④増田善雄、佐藤修、鈴木明、三川豊、鏡谷勇二、石黒徹、横山千昭、塚田隆夫、“内筒方式を用いたアモノサーマル法による単結晶育成プロセスに関する熱流動解析”、第72回応用物理学会学術講演会、2011年9月1日、山形大（山形）

⑤佐藤修、増田善雄、村上由香、日吉範人、山口有朋、白井誠之、“高温水中を利用したPBT(ポリブチレンテレフタレート)のケミカルリサイクルプロセスモデル提案とそのエネルギー試算” 日本化学会第91春季年会、2011年3月11日、日本化学会第91春季年会(2011)講演予稿集

⑥佐藤修、村上由香、増田善雄、白井誠之、“高温水を利用したポリエステル分解ケミカルリサイクルプロセスとして基礎検討”平成22年度日本表面科学会東北・北海道支部講演会、2011年3月10日、東北大学多元物質科学研究所（仙台）

⑦増田善雄、佐藤修、鈴木明、三川豊、石鍋隆行、鏡谷勇二、石黒徹、横山千昭、塚田隆夫、“アモノサーマル法による単結晶育成プロセスに関する熱流動解析 Heat and Fluid Flow in ammonothermal autoclave for single-crystal growth process”、2011年春季第58回応用物理学関係連合講演会、2011年3月9日、2011年春季第58回応用物理学関係連合講演会講演予稿集

⑧Osamu Sato, Yuka Murakami, Yoshio Masuda, Aritomo Yamaguchi, Norihito Hiyoshi, Masayuki Shirai, “Petrochemical feedstocks from wasted polyesters with high-temperature liquid water”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies Sponsors (Pacifichem 2010), 2010年12月17日, Hawaii Convention Center (アメリカ)

⑨Yoshio Masuda, Osamu Sato, Takafumi Aizawa, Masayuki Shirai, Akira Suzuki, “Numerical simulation of high pressure and temperature water in a 2-mm pipe - What is the condition for the rapid increase in temperature? -”, International Workshop on Process Intensification 2010 (IWPI2010), 2010年12月3日, 九州大学稲盛財団記念館稲盛ホール（福岡）

⑩Osamu Sato, Yoshio Masuda, Norihito Hiyoshi, Aritomo Yamaguchi, Masayuki Shirai, “Chemical Decomposition Process of Poly(buthylene terephthalate) to Valuable Chemicals in Subcritical Water: Evaluation with Process Simulator”, International Workshop on Process Intensification 2010 (IWPI2010), 2010年12月2日, 九州大学稲盛財団記念館稲盛ホー

ル（福岡）

⑪佐藤修、増田善雄、村上由香、日吉範人、山口有朋、白井誠之、“ケミカルリサイクルプロセス開発を目的とした高温水によるポリブチレンテレフタレートの加水分解”、平成22年度化学系学協会東北大会、2010年9月25日、岩手大学工学部（盛岡）

⑫佐藤修、村上由香、山口有朋、日吉範人、白井誠之、“高温水による1,4-ブタンジオールからのテトラヒドロフラン合成”、日本化学会第90春季年会、2010年03月27日、近畿大学本部キャンパス（東大阪）

⑬増田善雄、佐藤修、鈴木明、三川豊、鏡谷勇二、石黒徹、横山千昭、塚田隆夫、“化学平衡を考慮したアモノサーマル法による結晶育成時の熱流体解析”、2010年春季第57回応用物理学関係連合講演会、2010年03月17日、東海大学湘南キャンパス（神奈川）

⑭Osamu Sato, Yuka Murakami, Yoshio Masuda, Norihito Hiyoshi, Aritomo Yamaguchi, Masayuki Shirai, “DEPOLYMERIZATION BEHAVIOR OF POLYESTERS IN HIGH-TEMPERATURE LIQUID WATER”, The 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis, 2009年10月15日, 秋田キャッスルホテル(秋田)

⑮Yoshio Masuda, Yuka Murakami, Osamu Sato, Norihito Hiyoshi, Aritomo Yamaguchi, Masayuki Shirai, “Chemical Recycling Process of Polyesters in High-temperature Liquid Water”, The 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis, 2009年10月15日, 秋田キャッスルホテル(秋田)

⑯佐藤修、村上由香、増田善雄、日吉範人、山口有朋、阪東恭子、白井誠之、“ケミカルリサイクルプロセス開発を目的とした高温水によるポリブチレンテレフタレートの加水分解”、第104回触媒討論会、2009年9月30日、宮崎大学工学部（宮崎）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 修 (SATO OSAMU)

独立行政法人産業技術総合研究所・コンパクト化学システム研究センター・主任研究員

研究者番号：20357148

(2) 研究分担者

増田 善雄 (MASUDA YOSHIO)

独立行政法人産業技術総合研究所・コンパクト化学システム研究センター・主任研究員

研究者番号：10358004