

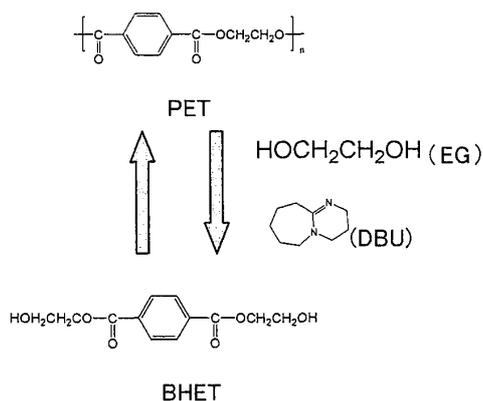
## 強塩基性アミンを触媒とする PET のケミカルリサイクル Chemical Recycling of PET with Strong Basic Amines as Catalyst

0230122 藤田 あゆみ Ayumi FUJITA

指導教員 小川 昭二郎

### 【目的】

ポリエチレンテレフタレート (PET) のケミカルリサイクルの方法において、PET 分子をエチレングリコール (EG) と反応させてテレフタル酸ビス (2-ヒドロキシエチル) (BHET) のような、原料として用いられる物質にまで分解し、また PET などに再生する方法が注目されている。



このような方法は実際に工業的にも行われている。その場合、解重合反応に用いられる触媒はゲルマニウムや酢酸亜鉛などであるが、処理温度が 190°C 以上必要である。

本研究室では、これまで触媒に強塩基性有機アミンである 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7 (DBU) を用いた PET のエチレングリコール分解について研究を行ってきた。

DBU は無機触媒に比べ純度の高い最終生成物の析出が可能で、溶媒による副生成物の生成を抑制できることも見出されており、有効な触媒として期待できる。これまでの実験で、試料として実際の廃 PET を用いて 180°C の反応条件下で BHET が高収率で得られた。これはエ

ネルギー的に大変有利であり、触媒としてよく用いられる酢酸亜鉛に関する研究報告と比較しても、DBU の触媒効果が高いことがわかった。またメタノールを展開剤とする HPLC 分析用にサンプルをメタノールに溶解したところ、DBU の高い触媒効果により PET の分解生成物とメタノールとの反応生成物が得られてしまい、正確な収率を得ることができなかった。

そこで、本研究では実際の廃 PET を試料、塩基性有機アミンを触媒として用いたエチレングリコール分解反応をいくつかの反応温度下で行い、溶離液としてアセトニトリルを用いて HPLC 分析を行うことにした。そこから、塩基性有機アミンの触媒としての特性や有効性を裏付けることを目的とした。

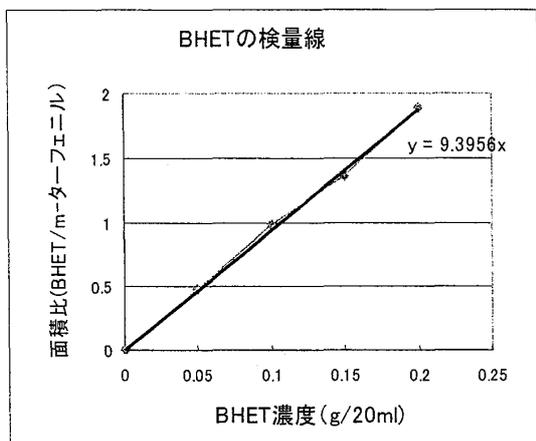
### 【実験】

使用済み PET ボトルを洗浄し、乾燥させた後 3×3 mm 四方に切り反応に用いた。スターラーを用いた還流装置を組み立て、装置内を窒素置換した後、三角フラスコに PET 片 5.0g、EG 50ml、DBU 1g を入れた。窒素下 130°C、140°C、150°C、160°C、170°C で攪拌し、各所定温度に達した時点、所定温度になってから 5 分、10 分、15 分、30 分の 4 点で、各 1 ml ずつサンプリングし、HPLC により生成物の定量を行った。

さらに触媒である DBU を再利用できるか確かめるため、170°C において一度 PET の分解反応を行った後、析出した結晶をろ過し、そのろ液 (DBU を含んだ EG 溶液) を用いて同様の実験を行った。

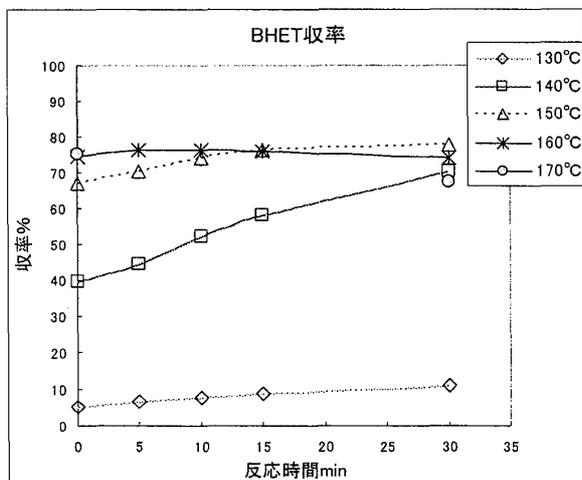
【結果・考察】

一定温度下で行った実験サンプルの反応時間の推移と目的生成物である BHET の収率を定量的に検討するために、内部標準物質に m-ターフェニルを用いた検量線を作った。



Scheme 2

Scheme2 の検量線を用いた内部標準法により、BHET の収率を求めた。その結果を Scheme3 に示す。



Scheme 3

フラスコ内の PET 片は 160°C以上の反応温度では 160°Cに達した辺りで完全に溶解した。150°Cでは約 20 分後、140°Cでは約 2 時間後に溶解した。130°Cでは 2 時間加熱したが溶解しなかった。また 130°Cにおける BHET の最高収率は約 11%であった。一方、140°Cでは 30 分後に BHET 収率が 70%に達した。このことから、DBU を触媒に用いた PET の EG 分解では、反応温度を 140°Cまで下げることが可能

であり、それ以下の温度は望ましくないことがわかった。さらに 160°C、170°Cでは短時間で高収率の BHET が生成されるが、長時間反応を続けると、BHET の収率が徐々に下がっていった。

HPLC の結果によると、BHET のピークのみが検出され、アセトニトリルとの反応生成物ができることはなく、EG 分解の分析試薬にアセトニトリルが適していることがわかった。

各反応温度で実験を行った 1~2 日後に、140°C、150°C、160°C、170°Cのサンプルから白色結晶が析出した。これらの結晶の同定を融点測定・NMR 測定により行った。融点はいずれも 100°C前後であった（純粋な BHET の融点は 110°C）。NMR 測定の結果からこれらの析出した結晶は BHET であり二量体等の反応副生成物は含まれていないことがわかった。

DBU を再利用した実験において、PET は従来の反応と同様に反応温度が 160°Cに達したあたりで完全に溶解し、BHET が得られたので DBU の触媒活性は失われていないことがわかった。

【まとめ】

DBU を触媒に用いた廃 PET の EG 分解反応は、反応温度を 140°Cまで下げることが可能であり、高温で長時間反応を続けること、130°C以下の温度での反応は適切でないことがわかった。HPLC 測定にはアセトニトリルが適当であることがわかった。また、DBU は一度反応を行った後も触媒活性を失わず、繰り返し再利用できることがわかった。

今後 DBU 以外の塩基性有機アミンを用いて実験を行いたい。また、今回検出できなかった副生成物について分析条件を検討していきたい。

【参考文献】

- 1) 横山希、平成 17 年度卒業論文
- 2) Guoxi Xi, Maixi Lu, Chen Sun, Polymer Degradation and Stability, 87, 117-120(2005)