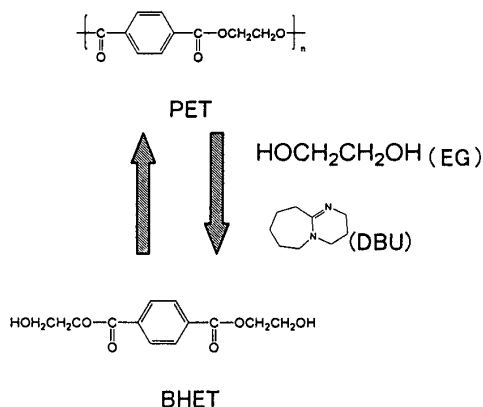


種々の触媒を用いた PET ボトルのケミカルリサイクル Chemical Recycling of PET Bottle with Various Catalysts

0230127 横山 希 Nozomi YOKOYAMA

【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分解し、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り、その処理温度には 190℃以上の高温を要する。

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。

これまでの実験では試料として PET ペレットを用い、180℃の反応条件下でも高純度の BHET が高収率で得られることが見出された。これはエネルギー的に大変有利であることがわかる。また DBU は他の塩基性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精製を抑制できることも見出さ

れており、非常に有効な触媒として期待できる。

そこで、本研究では実際の廃 PET ボトルを試料、DBU を触媒として用いた EG 分解反応をいくつかの反応温度下において行う。各反応温度における生成物の動向を調査すると同時に、BHET の収率を、PET ペレットを試料に用いた場合や酢酸亜鉛など他の触媒を用いた場合の結果と比較する。そこから DBU の触媒としての反応メカニズムや有効性を裏付けることを目的とした。また、今回の研究により得られた高速液体クロマトグラフィー(HPLC)の分析結果に未知の物質が検出された。これらの物質の同定も同時に行うこととした。

【実験】

使用済み PET ボトルを洗浄し、乾燥させた後 3×3mm 四方に切り反応に用いた。PET 片、EG、DBU を装置に入れアルゴン下 (180℃の場合は窒素下) で加熱し 160℃、170℃、180℃で各 3 時間ずつ反応を行った。温度が所定温度に達した時、所定温度になってから 30 分、1 時間、3 時間の 4 点でサンプリングし、HPLC 測定を行った。160℃、170℃の実験では 4 本の試験管を用いたが、問題点が多く見られたため 180℃では一つの装置からサンプリングする方法を用いた。

【結果・考察】

トルエンを内部標準に用いて検量線を作り、反応時間ごとの BHET の収率を求めた。その結果を Fig.1 に示す。

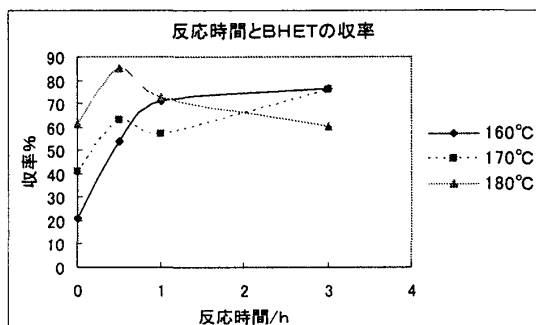


Fig. 1

PET 片は 160°C、170°C では約 1 時間後、180°C では反応温度に達する以前に PET は完全に溶解した。180°C の反応温度では 30 分後に 85% という最高収率が得られたが、その後減少した。同様の実験を行ったが結果は同じであった。この理由については現在検討中である。

HPLC の結果 (Fig.4) 得られた BHET 以外のいくつかのピークとトルエンの面積比を求め、反応時間に対するそれらの物質の増減を反応温度ごとに比較すると、Fig. 2、3 のようになった。低温における反応において BHET 以外の物質がより多く見られた。

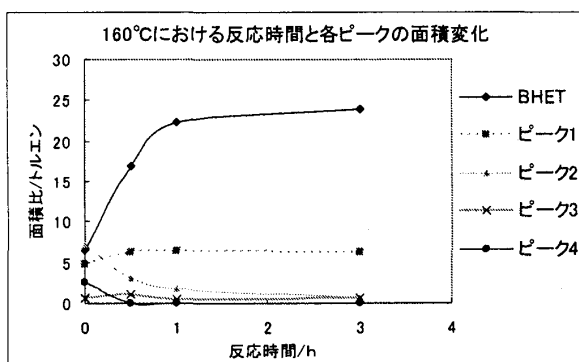


Fig.2

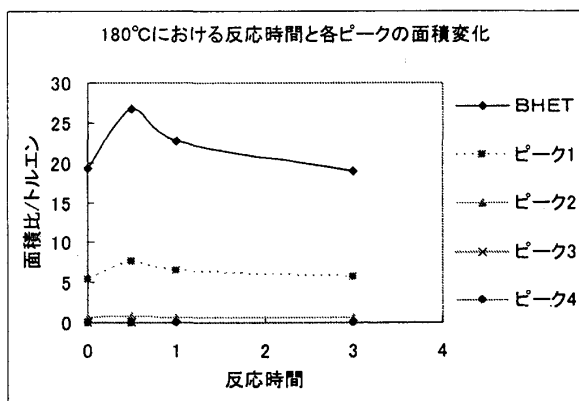


Fig. 3

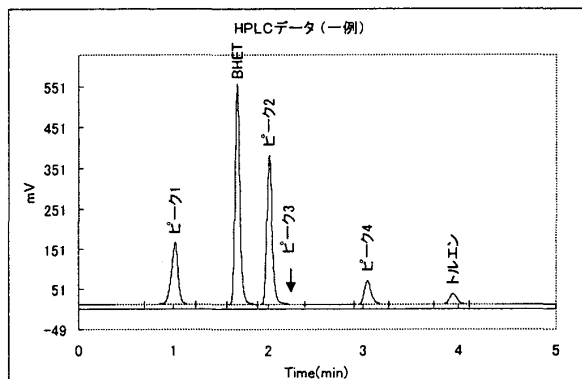


Fig.4

保持時間の比較により BHET 以外の物質を同定したところ、ピーク 1 はテレフタル酸 (TPA) であり、反応時間によらずほぼ一定量生成した。また、ピーク 2 はオリゴマーと考えられ、時間と共に減少した。ピーク 4 はテレフタル酸ジメチル (DTA) であることがわかったが、これは HPLC 分析のために加えたメタノールと反応生成物が常温でも反応してしまったためにできたと考えられる。ピーク 3 に現れた物質については、分離が難しく特定することができなかった。

【まとめ】

DBU を触媒に用いた EG 分解反応は、実際の廃 PET を用いた場合でも 180°C かつ短時間の反応で、かなりの高収率で BHET を得られ、DBU が EG 分解反応の触媒として有効であることがわかった。

しかし、HPLC 分析用の溶媒をメタノールにすることで、常温下にあっても反応の結果とは無関係の物質が生成してしまうので、分析用溶媒にはアセトニトリルなどアルコール以外の溶液を使用することが望ましいと思われる。今後 DBU 以外の有機アミンについても見当を行いたい。

【参考文献】

1) Guoxi Xi, Maixi Lu, Chen Sun, Polymer Degradation and Stability, 87, 117-120 (2005)

(指導教員 小川 昭二郎)