

DBU 触媒による廃 PET の分解とケミカルリサイクルへの応用

Decomposition of the Waste PET by DBU Catalyst and the Application to Chemical Recycling

9630126 水田幸子 Sachiko Mizuta

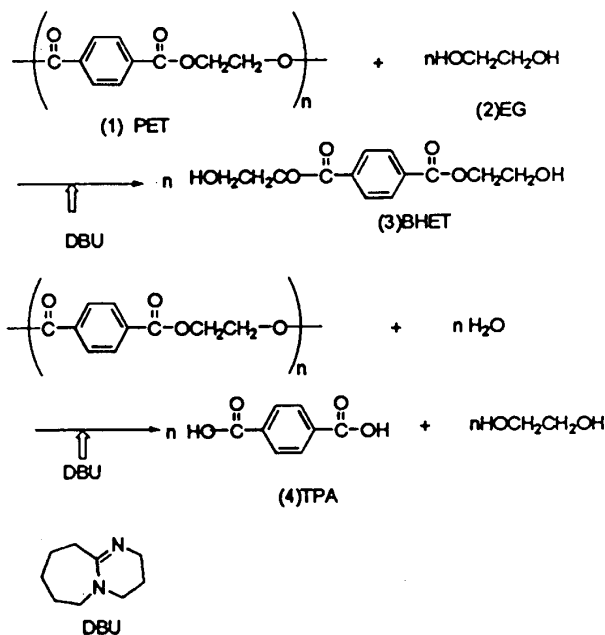
生活材料化学研究室 指導教官 小川昭二郎

【目的】

循環を基調とする社会システムの実現が叫ばれている中で、プラスチック廃棄物のリサイクルによる再資源化はその中心課題となっている。中でも、ポリエチレンテレフタレート (PET) (1) のリサイクルについては様々な試みがなされており、モノマーにまで戻すケミカルリサイクルについても多くの研究がなされている。

これまでの研究より、PET をエチレングリコール (EG) (2) によりテレフタル酸ビスヒドロキシエチル (BHET) (3) に解重合する際に、触媒として強塩基性有機アミンである、1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセン (DBU) を用いると、比較的温和な条件で高純度の BHET が高収率で得られることが見出されている。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あり、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いる。さらに、DBU を用いて PET を EG により BHET に解重合する際、同時に、テレフタル酸 (TPA) (4) が反応初期に生成していることがわかっている。

DBU は EG よりも脱プロトン化しやすい H_2O をまず攻撃し、 OH^- が全ての PET と反応して TPA に分解された後に、EG が PET と反応して BHET に分解したと考えた。従って、本研究では、TPA の生成過程に着目をし、PET または EG に含まれる水分が PET と反応した為に、TPA が生じたのではないかという予想をたて行った。



TPA は PET の原材料であるので H_2O と PET が反応して TPA が生成できることが確認されれば有効な方法だと考えられる。またこの反応が BHET に分解されるよりも低い温度で TPA に分解することが可能である事が証明されれば、これは大変有用な方法として期待できると考えられる。

【実験】

試料	PET ペレット (3mm×3mm)	1.0g
	イオン交換水	1ml
	蒸留エチレングリコール	10ml
	DBU	0.2g
条件	窒素置換して 150℃、160℃、170℃、180℃ の 4 つの条件で 8 時間反応させた。	

↓ 一日放置して結晶化させた。

すべてのPETが溶けた場合
(180℃で反応させた場合)

8時間加熱後は反応液は透明であったが、一晚常温でおくと、白い析出物が現れた。

- ① エチレングリコールで洗いながら、吸引濾過を行った。濾液は、HPLC 測定を行った。
- ② 析出物が濾過されずに残った。これについては一端、真空乾燥させ、質量測定の後、IR 測定を行った。
- ③ ①で濾過されずに残った析出物についてはさらにメタノールを加えて吸引濾過をし、BHET と TPA の分離を試みた。濾液、残存物質をそれぞれ真空乾燥させ、HPLC 測定と、IR 測定を行い、確認した。

PETの一部しか溶けなかった場合

(150℃、160℃、170℃で反応させた場合)

8時間加熱後は、残存 PET の上澄み液は透明であったが、常温で一晩おくと、残存 PET の上に白い析出物が現れた。

- ① エチレングリコールで洗いながら吸引濾過を行った。濾液は、HPLC 測定を行った。
- ② 残存 PET と白い析出物が濾過されずに残った。これは、メタノールを加えて吸引濾過を行い、BHET と TPA の分離を試みた。濾液は、真空乾燥させ、メタノールをとばし、質量測定と IR 測定、HPLC 測定を行い、分離を確認した。
- ③ ②で濾過されなかった物質に、1%の苛性ソーダ水溶液を加えて吸引濾過をした。濾液は1%塩酸を加えて中性にし、析出があるかどうかをみた。濾過されなかった物質は残存 PET であると考えられる。真空乾燥をし、質量測定を行った。

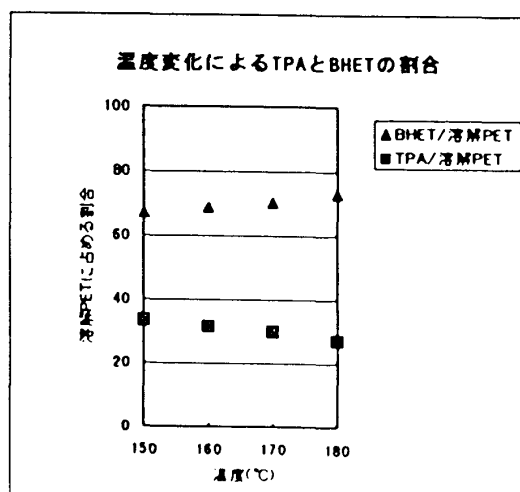


図 1

【結果と考察】

180℃で反応させた場合にのみ、PET は肉眼で観察されない程度まで溶解した。150℃、160℃、170℃で反応させた場合には、8 時間では完全に溶解することは不可能であった。

メタノールを加えながら吸引濾過することで TPA と BHET を分離させた方法は、TPA はアルコールに溶解しないが、BHET は溶解するという性質を利用したもので、正確に分離できているかは IR 測定と HPLC 測定で確認をした。その結果、BHET と TPA に完全に分離できたことが証明された。

このような手段を用いて、濾過を行ったがその結果、PET の溶解量は温度を上げると共に増加した。濾過液を HPLC 測定した結果は図 2 に示す。150℃と 180℃を比較すると、150℃の場合 TPA のピークが BHET のピークよりも大きいことがわかる。図 2 の HPLC 測定の結果から算出した結果を図 1 に示す。溶解 PET に占める TPA の割合は、150℃の反応で 33.2% 180℃の反応で 27%となった。温度が低い段階では溶解 PET に占める TPA の割合が多い事が確認された。

このことにより、PET の反応過程は、まず、すべての PET から TPA への反応に脱プロトン化した H_2O が用いられた後に、エチレングリコールによる PET の BHET への反応が起こったということが確認されたといえる。

