

# 廃PETの新エコロジカルリサイクル技術の開発 -マイクロ波-酸化チタン触媒による廃PETのグリコリシス-

(崇城大工) ○池永 和敏<sup>†</sup>

<sup>†</sup>連絡先：〒860-0082 熊本市池田 4-22-1 崇城大学・工学部・応用化学科

<sup>†</sup>電話：096-326-3111、E-mail: ikenaga@chem. sojo-u. ac. jp

## 1. 緒言

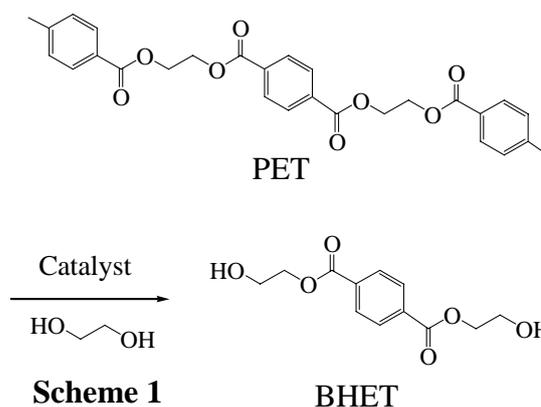
最近、地球温暖化の原因である二酸化炭素の削減の観点より研究分野においてもゼロエミッションやアトムエコノミーの手法及び省エネルギーを目指した新規な活性化方法などが多くの研究者の興味を集め、数多く研究開発されてきた。

中でも、特に省エネルギーの観点からマイクロ波加熱を用いた化学反応はここ数年、世界中で注目され爆発的に研究され始めた。通常の外部加熱に比べるとマイクロ波を使用した場合は分子自体にエネルギーを直接的に与えるので極めて効率的である。現在まで数万件の研究論文・特許および数冊の成書、数編の総説が世の中に出されている。まさに日の出の勢いである。<sup>1)</sup>

近年の省資源・環境負荷の低減などの観点より廃プラスチックを資源として再利用するため種々のリサイクルの方法が提案されてきた。単純には熱源としての再利用(サーマルリサイクル: 37%)であり、現在のリサイクルのほとんどを占めている。一方、材料としての再利用(マテリアルリサイクル: 15%) および原料としての再利用(ケミカルリサイクル: 3%)は分別・設備にコストがかかるため比率は極端に低い。

特にケミカルリサイクルは最もコストがかかる再利用であるが、プラスチックを原料にまで戻すことができる方法であるので、現在までに多くの分解反応・解重合法が提案されてきた。特にPET(ポリエチレンテレフタレート)の化学分解の研究は数多く検討されている。例えば(1)酸触媒・塩基触媒

化学分解法(2)超臨界水分解法(3)エステル交換法を用いる固相重合法などである。中でも脱アルコール反応でPETへ戻すことができるグリコリシス反応は興味深い解重合反応の1つである(スキーム1)。<sup>2)</sup>

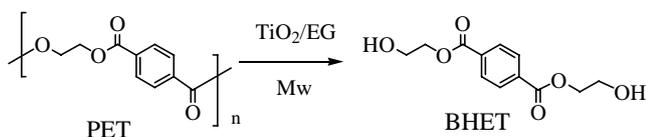


## 2. マイクロ波を用いたPETの加水分解反応<sup>3)</sup>

数年前より我々は「マイクロ波加熱」を廃PETのケミカルリサイクルに応用するため、種々検討を行ってきた。なお、本稿で述べるマイクロ波発生装置は家庭用の電子レンジ(東芝製、ER-B2)を用い、PETとしては市販のペットボトルを使用した。

まず、最初の検討は通常の塩基触媒反応の条件でエチレングリコールを溶媒として用いマイクロ波を照射して行った。使用可能な反応容器を探索したところ、300ml ビーカー及び100ml 平底丸型フラスコが突沸をほとんど伴わずに実施できることが分かった。反応器にPET(5.0 mmol、0.96g)、NaOH(12.5 mmol、0.50g)、エチレングリコール(6-10g)

**Table 1. Microwave-Titanium Dioxide Catalyzed Glycolysis of Waste PET.**



Entry	PET <sup>a</sup> (mmol)	EG <sup>b</sup> (mmol)	TiO <sub>2</sub> (mol%)	specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Mw <sup>c</sup> (min)	BHET <sup>d</sup> (%)
1	5.0	100	5.0	300	30	97
2	5.0	100	5.0	50	30	49
3	5.0	100	5.0	16.5	30	12
4	5.0	100	5.0	10	30	9
5	5.0	100	-	-	60	0
6	5.0	100	5.0	300	120 <sup>e</sup>	0

a) The PET derived from waste beverage bottles. b) Ethylene Glycol. c) Microwave irradiation times. Using commercial microwave oven. d) Isolated yield. e) Conventional heating.

を入れ、マイクロ波を 1.5 分間照射した。反応終了後、水を加えて生成したテレフタル酸ジナトリウム塩を完全に溶解して未反応の PET をろ別した。母液に 10% HCl 水溶液を加えて pH 2 にしてテレフタル酸を完全に遊離した。吸引ろ過して乾燥後、テレフタル酸を 0.83g (100%) 得た。

### 3. マイクロ波を用いたPETのグリコリシス<sup>4)</sup>

前述のマイクロ波を用いた加水分解反応はペットボトルを破碎せずに、そのままの状態でも直接的に化学分解できる魅力ある特長を持っていたが、分解反応に水酸化ナトリウム及びテレフタル酸を回収するときに酸を用いるプロセスであるため実用化段階でかなりの制約を受ける可能性がある。

そこで我々はニュートラルな条件下での廃 PET のマイクロ波化学分解について検討した結果、酸化チタンを触媒にエチレングリコールを反応剤及び溶媒に用いると良好に廃 PET を化学分解が進行することが分かった。

反応器に PET (5.0 mmol, 0.96g)、酸化チタン(0.25 mmol, 0.042g)及びエチレングリコール (100 mmol、

6.21g) を入れ、マイクロ波を 30 分間照射した。反応終了後、アセトンを加えて生成したテレフタル酸ビスエチレングリコールエステル (BHET) を完全に溶解して未反応の PET をろ別した。そのとき酸化チタンもろ別された。アセトン溶液を減圧濃縮して、クーゲルロール蒸留装置を用いて過剰のエチレングリコールを減圧留去した。BHET が白色固体で残渣として残った (0.81g、97%、実験番号 1、表 1)。

興味深いことには、このグリコリシス反応は触媒の酸化チタンの比表面積が増加するに従って (粒径が減少するに従って) 反応活性が向上して、BHET の収率が向上した。また、ルチル型酸化チタンではグリコリシス活性が極端に低いことも分かった。

今後、本グリコリシス反応の応用性や適用範囲についての検討並びに反応機構について詳細に検討する予定である。

### 3. 謝辞

本発表の一部は文部科学省科学研究費補助金、財団法人化学技術戦略推進機構 Academia Showcase 研究助成金及び独立行政法人科学技術振興財団シーズ発掘研究助成金による援助を受けて遂行されました。記してここに謝意を表します。

### 4. 参考文献

- (1) 例えば、*マイクロ波の新しい工業利用技術*、株式会社エヌ・ティー・エス ; R. J. Giguere et al., *Tetrahedron Lett.*, 27, 4945 (1986); *"Microwaves in Organic Synthesis"*, ed. By A. Loupy, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- (2) Paszun, D. ; Spychaj, T. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**, 1317.
- (3) 特許申請中.
- (4) 特許公開 2006-335856.