

マイクロ波酸化チタン触媒を用いた PET のグリコール分解反応

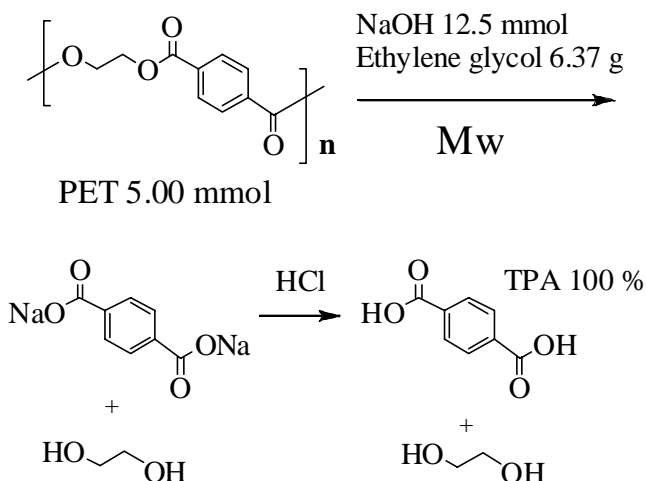
(崇城大・工) (正) 池永和敏*

1. はじめに

近年、地球温暖化抑制のための省資源及び省エネルギーの技術が世界的に再認識され、新たに多くの技術が開発され始めている。数年前より我々は廃 PET (ポリエチレンテレフタレート) 資源の再利用および省エネルギーの観点から、効率の良いエネルギー源のマイクロ波加熱を用いた廃 PET の塩基性加水分解反応について研究を開始した。通常加熱よりも迅速に加熱が可能であり、水酸化ナトリウム/エチレングリコールを用いて定量的に原料へ分解することができた。しかし、この分解法は原料のテレフタル酸を得るために分解時に水酸化ナトリウムを使用して、後処理で塩酸を使用する酸塩基を用いる方法であった(スキーム 1)。最近、我々は環境負荷を考慮したニュートラルな方法として酸化チタン(TiO_2)を触媒に用いる PET のマイクロ波グリコリシスを見出すことに成功した。今回は酸化チタンの触媒効果、触媒機構及び触媒再利用について報告する。

2. 実験及び結果

反応器に PET (5.0 mmol)、 TiO_2 (0.25 mmol)、アナターゼ型 ST-01、比表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ 及び EG (100 mmol) を入れ、電子レンジ内で 30 分間マイクロ波を照射した。常法処理操作後、ビス(ヒドロキシエチル)テレフタレート (BHET) を白色固体として得た (0.81g、97%、Entry 1、表 1)。なお、比表面積が小さい酸化チタン ST-21 (比表面積 $50\text{m}^2/\text{g}$) では収率が 49% へ減少した (Entry 2)。一方、ルチル型の酸化チタン T10-55 を用いた場合も収率が低下した (Entry 3)。興味深いことに



Scheme 1

Table 1. Effect of Titanium Dioxide Catalyst in Microwave-Glycolysis of Waste PET.

$\text{PET} \xrightarrow[\text{Mw}]{\text{TiO}_2/\text{EG}}$

Entry	PET ^a (mmol)	EG ^b (mmol)	TiO ₂ (mol%)	specific surface area (m ² /g)	Mw ^c (min)	BHET ^d (%)
1	5.0	100	5.0	300 ^e	30	97
2	5.0	100	5.0	50 ^f	30	49
3	5.0	100	5.0 ^g	-	30	46
4	5.0	100	5.0 ^h	-	30	95
5	5.0	100	-	-	60	0
6	5.0	100	5.0	300	120 ⁱ	0

a) The PET derived from waste beverage bottles. b) Ethylene Glycol. c) Using commercial microwave oven (Toshiba ER-B2 500 W). d) Isolated yield. e) ST-01 (ISK). f) ST-21 (ISK). g) T10-55 (ISK). h) Recovered from Entry 1. i) Conventional heating.

は、回収した TiO_2 (ST-01)を用いたところ、反応活性はほぼ同じであった(Entry 4)。酸化チタン触媒が存在しない場合及び通常加熱による加熱還流条件の場合は、反応は全く進行しなかった(Entry 5 及び Entry 6)。反応終了後(93 %)、反応器にさらに廃 PET とエチレングリコールを追加してマイクロ波照射を行なうと、グリコリシスが再び開始し、高い収率で BHET が生成する(100 %)ことが分かった。 TiO_2 を連続して使用可能であることが分かった。

3 . 考察

酸化チタン触媒の比表面積が大きい場合、すなわち、粒径が小さくなるほど、反応活性が増大する傾向が観測された。反応は酸化チタンの表面上でチタンとエステル基のカルボニル酸素が配位することにより進行し、マイクロ波がその配位状態を活性化していると予想している。また、光の影響をカットした条件でも反応は良好に進行することから(Entry 8、表 1)、本反応はマイクロ波によってのみ活性化されていると考えられた。なお、本反応では、20 分以降、反応が加速されることが分かった(写真 1 - 6)。



図 1 . 0 分 (反応前)



図 2 . マイクロ波照射



図 3 . 10 分後、やや反応



図 4 . 20 分後、徐々に反応



図 5 . 30 分後、少量の未反応物



図 6 . 35 分後、反応終了