

アミン熱水によるポリエステル分解重合反応

Depolymerization reaction of polyesters in hydrothermal amine solutions

応用化学専攻 若林 奈都美

WAKABAYASHI Natsumi

緒言

ポリエステルは分子中の主鎖にエステル結合を持つポリマーである。中でも、ポリエチレンナフタレート(PEN)は、ガスバリア性、耐熱性の部分で優れた性質を持ち、磁気テープ、食器などでの利用が拡大している。そのため、廃棄物の処理方法は重要であり、数ある処理方法の中でケミカルリサイクルは循環型社会形成の観点から望ましい方法である。本研究室では、PEN からモノマーである 2,6-ナフタレンジカルボン酸(NDC)とエチレングリコール(EG)を回収する方法として、アンモニア熱水による方法を報告した¹⁾。本研究では新たに各種アミン熱水を使用して PEN、および同じポリエステルであるポリエチレンテレフタレート(PET)の解重合反応を行い、反応条件が生成物収率、反応速度に及ぼす影響を調べた。ここでは PEN についてのみ報告し、PET については別紙に記載している²⁾。

1. 実験

実験には図1に示す半回分式反応装置を使用した。ステンレス製の反応器内にペレット状の PEN 試料(100~150 mg)を仕込んだ。あらかじめ流路内を反応溶媒で満たし、一定の温度(190~250 °C)に保った溶融塩浴の中に予熱カラムと反応器を同時に浸し、その時点を反応開始とした。反応溶媒は HPLC ポンプを使用して流速 3 mL/min で予熱カラム、反応器に供給した。反応器から流出した反応液は冷却管にて急冷させ、反応を停止させた。背圧弁より採取した反応液を希釈、中和させた後に高速液体クロマトグラフ(HPLC)で NDC と EG の定性、定量を行った。すべての実験で反応が終了した時、反応器内に固体残渣は確認されなかった。また、生成物の収率は炭素基準により算出した。

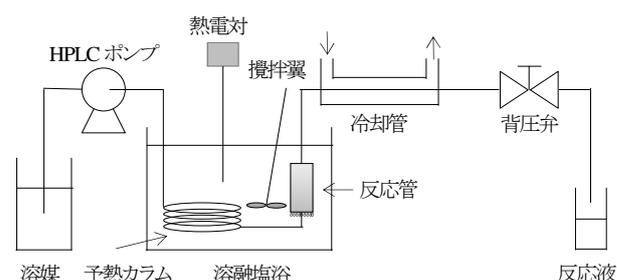


図1. 半回分式反応装置

2. 結果および考察

図2に反応温度 220 °C、0.6 M 各種アミン水溶液を使用した時の NDC と EG の合計積算収率の経時変化を示す。使用したすべてのアミン水溶液で NDC と EG が生成し、PEN の解重合反応にアミン熱水が有効であることが示唆された。また、第1級アミンであるメチルアミン水溶液、第2級アミンであるジメチルアミン水溶液を使用した場合、反応が終了した時点での NDC と EG の合計積算収率はそれぞれ 86.6%、89.9%となり、副生成物が確認された。第3級アミンであるトリメチルアミン水溶液を使用した場合の NDC と EG の合計積算収率は最終的に 97.4%となり、ほぼ理論収率に達した。このことから、PEN の解重合反応には第3級アミンが最も適していることがわかった。よって、今後の実験ではトリメチルアミン水溶液を使用した結果を示す。

ここで、PEN の解重合反応が固体試料表面で進行すると仮定し、次に示す表面反応モデルにより反応速度の解析を行った。

$$(1-Y)^{1/3} - 1 = -\frac{k'}{3}(t-t_i)$$

Y [-]: PEN の反応率、 k' [1/min]: 見かけの反応速度定数、 t [min]: 反応時間、 t_i [min]: 誘導時間

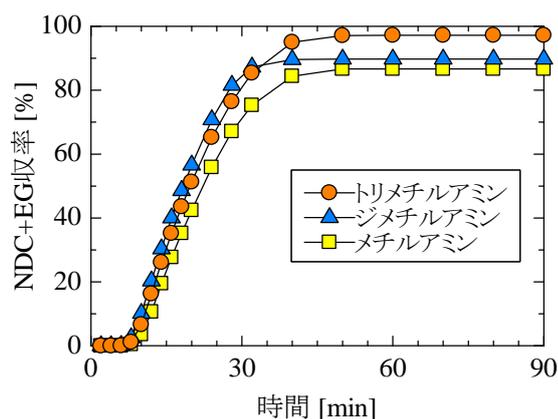


図2. 各アミン水溶液におけるNDCとEGの合計積算収率の経時変化 (反応温度 200 °C、0.6M)

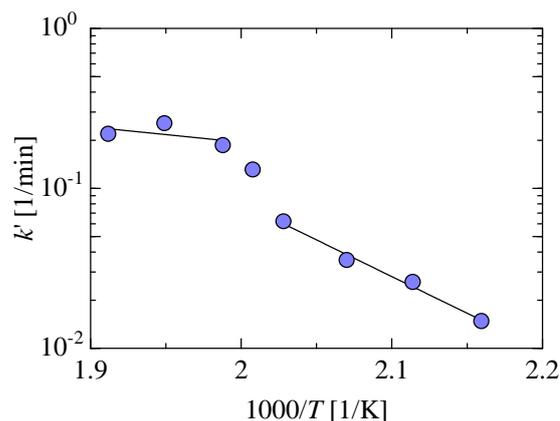


図4. アレニウスプロット
(0.6M トリメチルアミン水溶液)

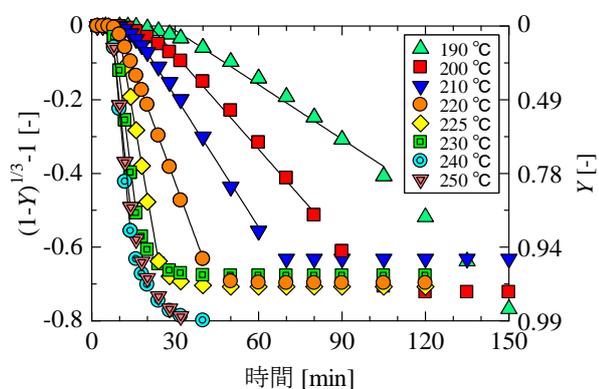


図3. 各反応温度における $(1-Y)^{1/3}-1$ の経時変化
(0.6M トリメチルアミン水溶液)

図3に0.6M トリメチルアミン水溶液を使用した時の各反応温度における $(1-Y)^{1/3}-1$ の経時変化を示す。すべての反応温度において、プロットが広範囲で直線上にあることから、PENの解重合反応に表面反応モデルが妥当であると確認された。また、反応温度の増加に伴い反応速度も増加したため、PENの解重合反応は反応温度に依存することがわかった。

図4に0.6M トリメチルアミン水溶液を使用した時のアレニウスプロットを示す。220 °C以下の温度領域では、反応温度の増加に伴い反応速度定数も大きくなっており、温度依存性が見られたが、230 °C以上では、反応速度定数に大きな差が見られず、温度依存性が小さいことがわかった。これは、各温度領域における律速段階が異なることに起因しており、225 °Cにおいては律速段階が混在している状態であると考えられる。

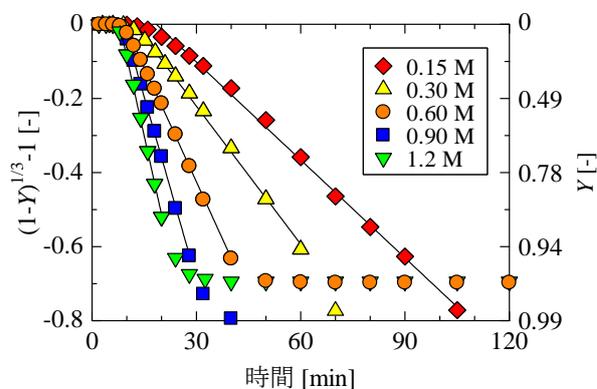


図5. 各反応溶媒濃度における $(1-Y)^{1/3}-1$ の経時変化
(220 °C、トリメチルアミン水溶液)

図5に反応温度 220 °C、トリメチルアミン水溶液を使用した時の各反応溶媒濃度における $(1-Y)^{1/3}-1$ の経時変化を示す。反応溶媒濃度の増加に伴い、反応速度も増加していることから、PENの解重合反応は反応溶媒濃度に依存することがわかった。

3. 結言

アミン熱水によるPENの解重合反応を行った。トリメチルアミン水溶液を使用した時、NDCとEGの合計積算収率は理論値に近い値となり、最も有効であった。反応温度の増加に伴い反応速度も増加したが、220 °C以下の温度領域と比較して、230 °C以上では温度依存性が小さいことがわかった。PENの解重合反応は反応溶媒濃度による影響をうけた。

参考文献

- 1) R. Arai et al., *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 36 (2010).
- 2) N. Wakabayashi et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 5699 (2012)