

メカノカタリシスによる廃プラスチックのケミカルリサイクル

横浜国立大学 大学院工学研究院
教授 高垣 敦

1. はじめに

地球温暖化問題と強く関連して、リニアエコノミーからサーキュラーエコノミーへのパラダイムシフトが加速化している。炭素資源は循環させる必要があり、プラスチックはライフサイクルアセスメント(LCA)を考慮しつつ、使用後に様々な手段で可能な限り再利用する社会が到来する。日本ではプラスチックのリサイクルとして、メカニカルリサイクル(マテリアルリサイクル)、ケミカルリサイクル、そして熱として回収するサーマルリサイクルがあるが、現状、使用後プラスチック全体の多く(約60%)はサーマルリサイクルであり、ケミカルリサイクルは3%程度である。欧州ではこの熱回収はリサイクルと見なしておらず、2013年統計では、世界全体の廃プラスチックのうち、燃焼・熱回収が14%、埋め立てが40%、海洋などへの漏洩が32%、そして14%のみがリサイクルのために回収されている¹⁾。ケミカルリサイクルは、プラスチックの解重合や熱分解などによって、プラスチックの原料までに化学変換させることで、バージン原料から合成したものと同一の品質のプラスチックを再生産する方法である。

現在、ポリエチレンテレフタレート(PET)はマテリアルリサイクルによって水平リサイクルがされているが、何度かサイクルを回していくと、いずれ品質の低下が避けられない。そのため、現在最もリサイクルが普及しているプラスチックであるPETを含め、ケミカルリサイクルが世界的に注目されている。PETは代表的なポリエステルであり、解重合によりモノマー化することがPETのケミカルリサイクルで重要なステップとなる。解重合反応は、酸や塩基を触媒として進行し、それら触媒存在下、酸性水溶液中ではテレフタル酸が、メタノール中ではアルコリシスによりジメチルテレフタレート(DMT)が、エチレングリコール中ではグリコリシスによりビスヒドロキシエチルテレフタレート(BHET)が、それぞれモノマーとして得られる。得られたモノマーを原料に再び新品のPETを合成できる。

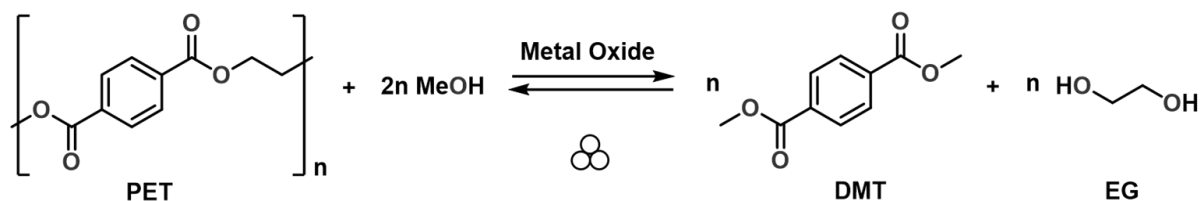
固体酸塩基触媒は、酸あるいは塩基としての機能を有する固体の材料(粉末)で、反応後の中和処理が不要で、装置の腐食がなく、再利用可能といった特長を有している。ゼオライトに代表されるように石油産業を中心とした化学工業プロセスで多く用いられている。

この固体酸塩基触媒を用いてPETの解重合を行う場合、これまで、常温付近の低温では、固体と固体との反応になるため反応性が非常に乏しいという課題があった。我々は、以前に同様の課題に直面していた。具体的には、木質系バイオマスの主要構成成分のセルロースを加水分解してグルコースやオリゴ糖を得る反応である。このときも、反応物であるセルロースが固体で、我々が用いた酸触媒も固体であった。この課題を解決する手段として、ボールミル粉碎を当該反応に用いた²⁾。遊星ボールミル装置を用いて、セルロース粉末と固体触媒粉末をボールと共にジルコニア製の容器に加え、高速回転させた。ボール同士あるいはボールと容器壁との衝突によって発生したエネルギーが実際に化学反応(セルロースの加水分解反応)に応用された。機械的なエネルギーが化学反応に用いられることをメカノケミカル反応と呼び、その反応が触媒により加速化される場合、メカノカタリシスという。

本研究ではこの知見をもとに、PET のモノマー化をメカノケミカル反応によって進行させることを目的とした。

2. メカノケミカル反応によるポリエチレンテレフタレートの解重合

スキーム 1 に本研究で行った反応を示す。行った反応はメタノールによる PET のメタノリシスであり、生成物としてモノマーの DMT およびエチレングリコールが得られる。はじめに各種金属酸化物を用いて、DMT の収率向上を目指した。



スキーム 1. 本研究で行った固体触媒添加ボールミル処理によるポリエチレンテレフタレートのメタノリシス (PET: ポリエチレンテレフタレート、DMT: ジメチルテレフタレート、EG: エチレングリコール)

図 1 に各種金属酸化物を添加してボールミル処理を行ったときの DMT 収率の結果を示す。なお、酸化物を加えずに、PET とメタノールのみでボールミル処理を行った場合は、DMT は全く生成しなかった。同様に、酸性酸化物である MoO_3 、 WO_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 でも DMT は得られなかった。両性酸化物の ZnO では少量の DMT の生成が見られたが、塩基性酸化物の MgO や CaO では、DMT の生成が顕著であった。特に CaO のとき高収率で DMT が得られた。 SrO や BaO は強塩基性の酸化物であるが、これらの場合は、少量(12%程度)の MMT (モノメチルテレフタレート) が得られたのみで、目的生成物の DMT は生成しなかった。これより、本反応はボール同士やボールと容器壁との接触により生じる衝撃エネルギーのみでは反応は進行せず、 CaO などの塩基性固体触媒が含まれることで、はじめて目的反応が効率よく進む (メカノカタリシス) ことがわかった。

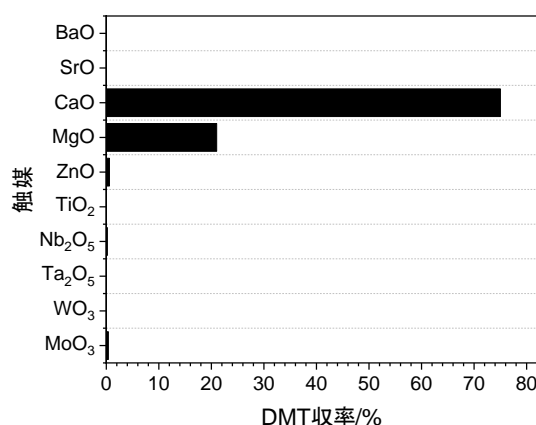


図 1. 様々な酸化物を添加したときの DMT 収率 (反応条件: PET(0.15 g)、酸化物(0.15 g)、メタノール (1.5 mL)、600 rpm、6 h)

3. メカノケミカル反応の最適反応条件

次に、CaO を用いてメカノケミカル反応の最適化を行った。具体的には、PET 粉末の量は一定(0.15g)とし、メタノール量および CaO 量が DMT 収率に与える影響について検討した。図 2(a)にはメタノール量、図 2(b)には CaO の量と DMT 収率との関係を示す。メタノールは、目的生成物 DMT に含まれる反応試剤であるため、メタノールがない場合は当然のことながら DMT は得られない。メタノールの量を多くするにつれて、はじめは DMT 収率が増加していくが、メタノール量が 1.5 mL より多くなると、DMT 収率は減少していった。通常の熱反応の場合、メタノールの量に応じて DMT 収率は向上していくはずであるが、本反応系ではそうはならなかった。その理由として、本反応系では衝突エネルギーにより反応が進行するため、液体のメタノールが多くなると、その機械的エネルギーが、固体同士の PET と触媒粉末へ伝わらず、化学反応にうまく利用できなくなったためと考えられる。次に触媒粉末(CaO)の量について検討したところ、予想に反し、ごく少量(0.01 g = 10 mg)のときに、最も高い DMT 収率(83%)が得られた。これも通常の熱反応の場合とは大きく異なるトレンドを示している。つまり、通常の熱反応では、触媒量は多いほど活性は高くなる。しかし、本反応系では CaO 量が 2.5 mg、5 mg のとき DMT 収率は増加し、10 mg のときに最高収率を示し、その後収率は減少していった。この結果は、メタノール量のとくと同様に本反応が固体と固体の接触が重要であることを示している。

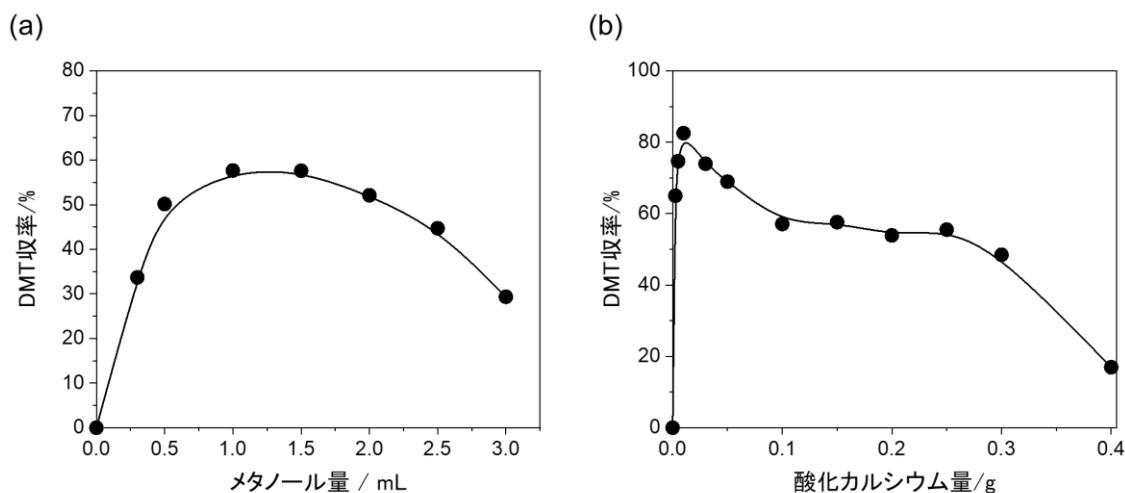


図 2. メカノケミカル反応におけるメタノールおよび酸化カルシウムの量が反応活性に与える影響 (反応条件(a) PET(0.15 g), CaO (0.15 g), メタノール(0~3 mL)、600 rpm、4h (b)PET (0.15 g)、CaO(0~0.40 mg)、メタノール(1.5 mL)、600 rpm、4 h)

図 3 に反応の経時変化および PET 粉末の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。まず、前述のように CaO の量は 0.150 g よりも少量の 0.01 g のときに DMT 収率が高かった。反応開始直後では DMT 収率は時間に対してほぼ一次に増加したが、2 時間以上になると、急激に増加した。

SEM 像で粒子を観察すると、2 時間後には PET 粒子が細かく粉砕されている様子が観察された。微粒子になったことでより CaO やメタノールとの接触が改善されたため、反応速度が増加したと考えられる。反応時間 4 時間後では DMT 収率は一定あるいはわずかに減少した。これは、一度生成した DMT がエチレングリコールと反応した（逆反応）ためと推察される。

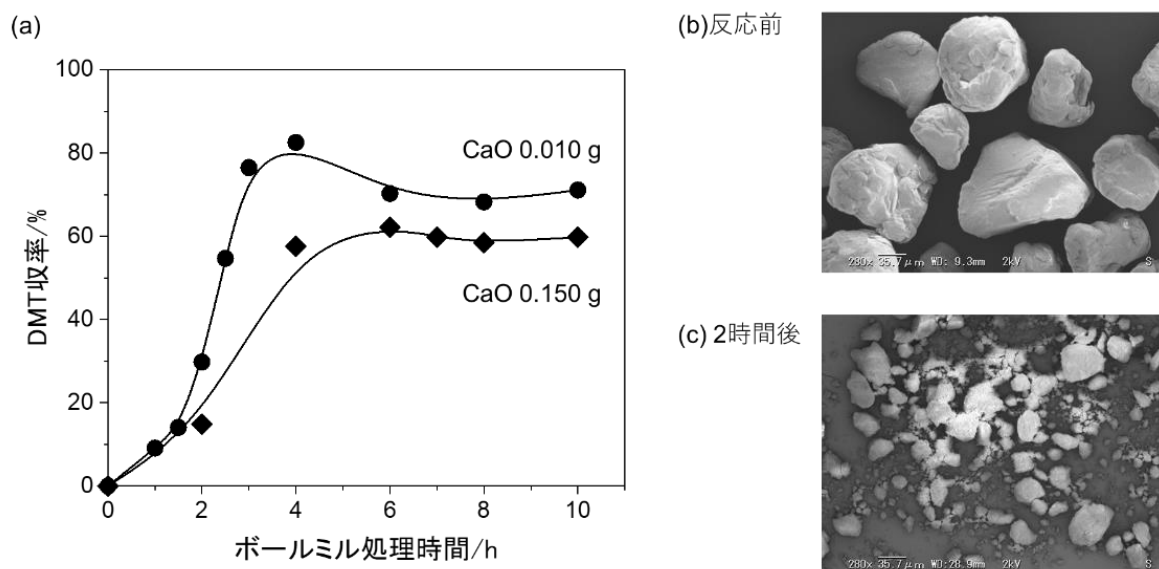


図 3. (a)反応の経時変化 (b)反応前の PET 粉末の電子顕微鏡(SEM)像 (c)2 時間後の固体粉末の SEM 像

図 4 には、各ボールミル処理条件による DMT 収率への影響について示す。容器内の ZrO_2 ボールの数を 1 個から 6 個まで増加すると、DMT 収率は単調に増加した。次に、ボールの大きさについて直径 10 mm と 5 mm で比較した。同じ数の場合、直径 10 mm を用いたとき 2 倍近く活性が高かった。また、直径 10 mm を 6 個用いた場合と同じ総重量になるように直径 5 mm のボールを 46 個用いたとき、DMT 収率は直径 10 mm を 6 個用いた場合の方がやや高かった。次に、ボールミル回転数を 200~800 rpm まで変化させたときの活性について検討した。回転数 200 rpm では DMT 収率は 15%以下と低かったが、300 rpm にすると、DMT 収率は 50%を越え、600 rpm で最大となった。それ以上の高速回転(700, 800 rpm)では DMT 収率は低下した。

ごく最近、Jafer らは遊星ボールミルやシェイカーミルを使用した際に発生する衝突エネルギーについてキネマティクスに基づいて計算し、理論と実際の各種反応活性との相関について明らかにした³⁾。彼らが公開しているエネルギー計算ツールを用いて、本反応条件における衝突エネルギーを算出した。ボールの数や回転数を増加させると、衝突エネルギーは単調あるいは二次的に増加した。本反応の活性は衝突エネルギーとよい正の相関が見られた。一方で、高速回転(700, 800 rpm)では DMT 収率の減少が見られただけでなく、反応後の固体混合粉末が灰色に着色していた。衝撃エネルギーが高すぎると、目的反応であるメタノリシス以外の別の反応（例えばラジカル発生による PET の酸化的分解）が進行したことが考えられる。

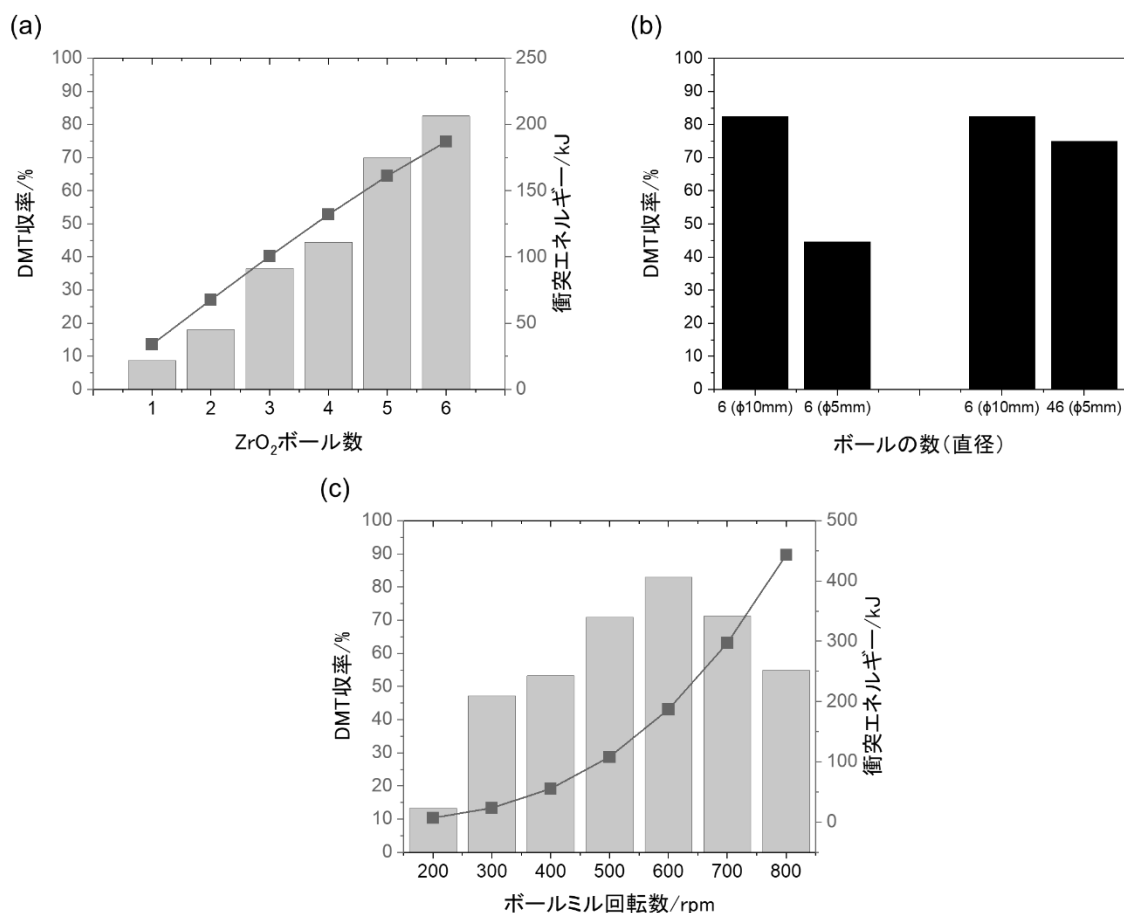


図 4. 各ボールミル処理条件による反応活性への影響(a)ボール数(b)同じボール数、同じ総重量(c)ボールミル回転数 (棒グラフは DMT 収率、点・曲線は衝突エネルギー)

4. 既往の研究との比較

本研究で得られた結果を既往の研究と比較し表 1 にまとめた。いずれも PET とメタノールからの DMT 合成に関する最近の論文である。Pham らは K_2CO_3 を触媒とし室温、24 時間で DMT 収率 93%を得ている⁴⁾。ジクロロメタンを添加し、PET の溶解、膨潤を促進しているところが特徴であるが、ハロゲンを含むため実用化には課題が残る。Tanaka らは反応の平衡を考慮し、ジメチルカーボネートを加えることで、生成するエチレングリコールと反応させエチレンカーボネートとメタノールに変換させている⁵⁾。これによりエチレングリコールが消費されるため、高収率で DMT が得られている。室温で速やかに進行するが、LiOMe を均一系触媒として用いている。同様のアプローチで生成するエチレングリコールをアシルボロン酸と反応させ、有用な化合物へと変換させることを Zhang らは近年報告している⁶⁾。この場合、固体塩基触媒として焼成した Mg-Al ハイドロタルサイト (層状複水酸化物) を用いているが、反応温度が 180°C と高い。

本研究では、CaO を触媒として、PET とメタノールのみを用いて反応を実施した。耐圧容器にこれらと攪拌子を加え、オイルバス中で 180°C 4 時間反応させた場合の DMT 収率は 44%で

あった。これに対し、上述しているように、ボールミル処理によって反応させた場合は、DMT 収率 83%であった。

つまり、室温、短時間で PET とメタノール、ごく少量の固体触媒粉末のみを用いて、高収率に DMT を得た例はこれまでになく、本研究は PET のケミカルリサイクルにおいて重要な成果である。

表 1. 既往の研究との比較

触媒	温度、時間	添加剤	DMT 収率/%	文献
K ₂ CO ₃	25°C、24h	ジクロロメタン	93	[4]
LiOCH ₃	28°C、5h	ジメチルカーボネート	85	[5]
焼成 Mg-Al 層状複水酸化物	180°C、2h	アリルボロン酸	99	[6]
CaO	180°C、4h	なし（通常加熱反応）	44	本研究
CaO	室温、4h	なし（ボールミル）	83	本研究

5. まとめ

廃プラスチックのリサイクルは今後必要不可欠のプロセスであり、その中でケミカルリサイクルの重要性が増している。本研究では、代表的なポリエステルであるポリエチレンテレフタレート (PET) のモノマー化を一般の熱反応とは異なるメカノケミカル反応により実施した。少量の酸化カルシウムを固体塩基触媒として添加し、PET 粉末をボールミル処理することで、最大 83% の収率でモノマー (DMT) を得た。本プロセスは他のプラスチックにも適応可能性を有しており、さらなる進展を目指している。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) 第 8 回 CS3 国際化学サミット白書”Science to Enable Sustainable Plastics” p.30
- 2) S. Furusato, A. Takagaki, S. Hayashi, A. Miyazato, R. Kikuchi, S. Ted Oyama, “Mechanochemical decompositions of crystalline cellulose in the presence of protonated layered niobium molybdate solid acid catalyst” *ChemSusChem*, **2018**, *11*, 888.
- 3) O.F. Jafter, S. Lee, J. Park. C. Cabanetos, D. Lungerich, “Navigating Ball Mill Specifications for Theory-to-Practice Reproducibility in Mechanochemistry” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, *63*, e202409731.
- 4) D.D. Pham, J. Cho, “Low z -energy catalytic methanolysis of poly(ethylene terephthalate)” *Green Chem.*, **2021**, *23*, 511.
- 5) S. Tanaka, J. Sato, Y. Nakajima, “Capturing ethylene glycol with dimethyl carbonate towards depolymerisation of polyethylene terephthalate at ambient temperature” *Green Chem.*, **2021**, *23*, 9412.
- 6) M. Zhang, Y. Yu, B. Yan, X. Song, Y. Liu, Y. Feng, W. Wu, B. Chen, B. Han. Q. Mei, “Full valorisation of waste PET into dimethyl terephthalate and cyclic arylboronic esters” *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **2024**, *352*, 124055.