

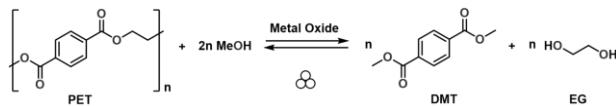
酸化カルシウム添加ボールミル処理による PET のメタノリシス

(横浜国立大) ○高垣 たかがき 敦 あつし・CHREA Sophea ちりあそびあ

1. 緒言

メタノールを用いてポリエチレンテレフタレート(PET)をジメチルテレフタレート(DMT)まで解重合するメタノリシスは、従来高温高圧が必要であるが、近年均一系触媒を用いた低温反応や不均一系触媒を用いた例が報告されている。K₂CO₃を塩基触媒とジクロロメタンにより PET の溶解性を向上させたことによる DMT 室温合成、¹ジメチルカーボネートを加えてエチレングリコールを変換し、平衡をシフトさせたことによる高収率合成、²エタノールを用いて CaO を不均一系触媒としたジエチエルテレフタレート生成、³ PET をビーズミル粉碎処理した後にトリメチルアンモニウムメトキシドを触媒に用いた反応⁴などが報告されている。また、Tricker らは、NaOH を添加したボールミル処理によるメカノケミカル反応で加水分解させ、テレフタル酸ナトリウムを迅速かつ高収率に得ている。⁵

本研究では、金属酸化物を添加物として用い、PET のメタノリシスによる DMT 合成を遊星ボールミルにて行った。



2. 実験

遊星ボールミル装置(Fritsch Classic line P7)を用いてメカノケミカル反応を行った。PET 粉末 150 mg、固体触媒（金属酸化物）2.5~150 mg、メタノール 0.25~3 mL を直径 10 mm の 6 個の ZrO₂ ボールとともに ZrO₂ 容器 (12 mL) に加え、600 rpm、4 時間反応させた。DMT の収率は HPLC により求めた。

3. 結果および考察

金属酸化物のスクリーニングを行ったところ、塩基性酸化物 MgO および CaO で反応活性を示し、特に CaO を用いた場合が高収率に DMT が得られた。触媒を添加しない場合は反応が進行しなかった。

メタノール、CaO および PET の量を検討した。メタノールの量が少ない場合に限らず多い場合でも

DMT の収率が低下した(Fig. 1(a))。本反応（メカノケミカル反応）ではボールによる衝撃が与えられたとき、PET とメタノール両方の反応物と触媒がよく接触することが反応の進行条件だと考えられる。メタノール 1.5 mL に対する CaO の量を検討したところ (Fig.1(b))、一般の熱反応とは異なり、触媒 CaO が少量の場合の方が、反応がより進行した。DMT の最高収率は CaO 10 mg のときで、83% であった。PET 量においても一般の熱反応とは異なる挙動を示した(Fig.1(c))。Fig.1(d)には 3 変数を用いた中心複合計画によって得た DMT 収率の応答曲面を示す。

以上、PET のメタノリシスをメカノケミカル反応にて実施した。少量の CaO (6 wt%) とメタノールを用いることで、DMT が高収量 (83%) で得られた。

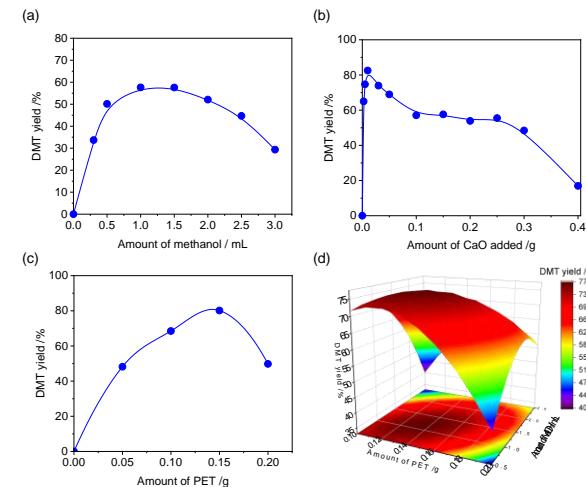


Figure 1 Results for optimization of amounts of (a) methanol, (b) CaO and (c) PET. (d) The response surface for DMT yield using 10 mg CaO.

本研究は天野工業技術研究所研究助成の支援により行われた。

- 1) D.D. Pham, J. Cho, *Green Chem.*, **23**, 511 (2021).
- 2) S. Tanaka, J. Sato, Y. Nakajima, *Green Chem.*, **23**, 9412 (2021).
- 3) P. Unruan, P. Padungros, K. Nomura, B. Kitayanan, *J. Mater. Cycles Waste Manage.*, **26**, 731 (2024).
- 4) T. Kawase, H. Ishitani, S. Kobayashi, *Chem. Lett.*, **52**, 745 (2023).
- 5) A.W. Tricker, A.A. Osibo, Y. Chang, J.X. Kang, A. Ganesan, E. Anglou, F. Boukouvala, S. Nair, C.W. Jones, C. Sievers, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **10**, 11338 (2022).
- 6) O.F. Jafter, S. Lee, J. Park, C. Cabanetos, D. Lungerich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **63**, e202409731 (2024).