

PET 複合廃棄物から DOTP 可塑剤へのリサイクル方法の開発

宮崎翔伍*

Development of Recycling Method from Pet Composite Waste to DOTP Plasticizer Shogo Miyazaki

ポリエチレンテレフタレート (PET) を 2-エチル-1-ヘキサノール (2EH) を用いたアルコール分解により, RoHS2 指令適応可塑剤であるジオクチルテレフタレート (DOTP) へリサイクルする実用的な方法を検討した. 常圧, 200℃, 8 時間, 5mol% の触媒条件下で 93% の収率で DOTP が得られ, 真空蒸留を用いて純度 97% 以上に精製できた. 同様に, PET 複合廃棄物のアルコール分解でも, DOTP を高収率で合成することができた. 本手法を用いれば PET 複合廃棄物から選択的に PET のみを分解し, 有用材料の DOTP としてリサイクルすることが可能であることが分かった.

1. 緒 言

ポリエチレンテレフタレート (以下 PET と記す) 樹脂はペットボトルや食品包装容器などに使用される身近な存在であり, 日本国内では毎年 49 万トン生産されている汎用樹脂である¹⁾. PET 樹脂は最もリサイクル技術が進んだ材料の一つであり, ペットボトル, 食品容器, 繊維等実に様々な用途へリサイクルされてきた. しかしながら不純物が混入した PET 樹脂は高純度化が困難であることからリサイクルが難しく, 多くが熱回収されている状況である. ケミカルリサイクル技術による高純度化は可能であるが, 多段階反応であることや精製条件が厳しい²⁾ことなどからコスト高となりリサイクルを阻んでいる. 一方で, PET と 2-エチル-1-ヘキサノール (以下 2EH と記す) から 1 段階で合成 (図 1) することができるジオクチルテレフタレート (以下 DOTP と記す) は, 近年, RoHS2 指令適応可塑剤として注目を集めている高分子用添加剤である. PET と 2EH を圧力反応³⁾や高価なイオン液体⁴⁾を使った条件下で合成されている. 精製は, 一般的にシリカゲルクロマトグラフィーによる方法で行われている. しかし, 製造コストが壁となり実用化は進んでいない.

そこで本研究では, PET と 2EH から DOTP を合成するための触媒反応条件及び, 量産化が可能な精製方法の検討を行った. 続いて, 一般の PET 樹脂複合廃棄物からの高純度 DOTP 製造の可能性について検討した.

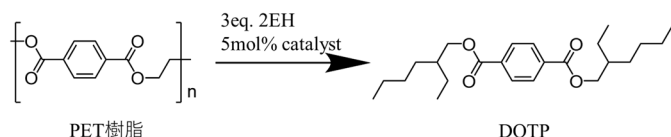


図 1 PET から DOTP の合成反応

2. 実験方法

2・1 DOTP の合成

100mL の二口丸底フラスコに PET 樹脂を 19.2g, 3 等量の

2-エチル-1-ヘキサノール 39.2g, 5mol% の触媒 (表 1 と表 2) に加え, ディーンスターク装置と冷却管を設置し, 窒素置換した (図 2). ディーンスターク装置には下層に水, 上層に 2EH を入れ, 反応中に発生したエチレングリコールが水中に溶解込むようにした. 適宜水抜きを行うことでエチレングリコールを系外に出すことができるため, 逆反応の進行を止めることができる. 8 時間 200℃ で還流を行い, 放冷後に触媒や未反応物を除くために濾過した.

2・2 DOTP の精製

DOTP 溶液から 2EH を真空下で留去した. 続いて, ガラスチューブオープン (柴田科学製 GTO-250RD) で真空蒸留を行った. 100 Pa 以下に減圧し, 220℃ で加熱することにより精製 DOTP を得た.

2・3 DOTP の分析

DOTP の純度は, ガスクロマトグラフ (島津製作所製 GC-2010 Plus) の検量線法によって求めた.

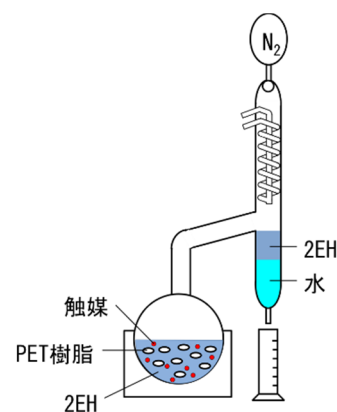


図 2 DOTP 合成反応の概略図

3. 実験結果

3・1 触媒の添加効果

アルコール分解反応で使用する触媒 (不均一触媒, 均一触媒) を選定するため, 表 1 と表 2 に示す触媒を 5mol% 添加した条件下で PET 樹脂のアルコール分解反応を行った. 表 1 に示すように, 不均一触媒では水酸化物より炭酸塩で DOTP の収率が高く, 特に炭酸セシウムと炭酸カリウムで

* 企業支援部環境技術グループ

92.9%と高収率であった。水酸化物より炭酸塩の方が高収率である理由は、水酸化物は表面に水分子や二酸化炭素が吸着して失活しやすいためと考えられる⁴⁾。また、同族のカチオンに着目すると原子番号の大きい順に高収率となっているが、これはカチオンのイオン半径が大きいほどカウンターアニオンの塩基性度が高くなるためである。表2に示すように、均一系触媒では、DMAPはほとんど反応が進行しなかったものの、Ti[OCH(CH₃)₂]₄(以下チタン触媒と記す)とDBUで95%を超える収率で反応が進行した。DMAPで収率が低い原因はエステル交換に伴い触媒の分解反応が生じたためと考えられる⁵⁾。

表1 不均一触媒とDOTPの収率

Entry	触媒	収率 (%)
1	無触媒	0
2	CaCO ₃	0
4	Mg(OH) ₂	6.1
5	Ca(OH) ₂	14.4
6	Na ₂ CO ₃	67.8
7	K ₂ CO ₃	92.9
8	CsCO ₃	93.9

表2 均一触媒とDOTPの収率

Entry	触媒	収率 (%)
1	DMAP ¹⁾	0.3
2	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	95.7
3	DBU ²⁾	98.8

1) N,N-dimethyl-4-aminopyridine

2) 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene

3・2 反応時間に対する収率の変化

収率とコストを加味し、不均一触媒として炭酸カリウム、均一触媒としてチタン触媒を選択し、8時間以下でDOTP収率の変化を調べた結果を図3に示した。4時間では炭酸カリウムの方が高収率であるものの、6時間ではほぼ同じ収率となり、8時間でチタン触媒の方が高収率となることわかった。反応の律速が炭酸カリウムの方が早い理由として、分解挙動の違いが考えられる。炭酸カリウムではペレット状のPET樹脂が、反応が進むにつれ形状を維持しながら徐々に小さくなっていくのに対し、チタン触媒では4時間程度でPET樹脂が粉末化し、表面積が増えるため反応速度が増加する。

両触媒ともにDOTP収率が90%以上となる時間に変化ないため、どちらが触媒として適するかは複合廃棄物と反応させる場合の実用性で比較した。チタン触媒は水と反応して酸化チタンに変化し反応性が失活するのに対し、炭酸カリウムは失活しない。廃棄物との反応を考えた際、水分を完全に除去することは高コストであるため、水分との反応で失活しない炭酸カリウムが適していると思われる。また、反応後の触媒の分離を考えると、チタン触媒は液体であるためそのままの分離は困難である。チタン触媒は分離するために加水分解して固体に変化させ、濾過を行う2ステップが必要だが、炭酸カリウムは固体触媒なので濾過の1ステップで取り除ける。以上の理由から、炭酸カリウムが触

媒として最適と考えた。

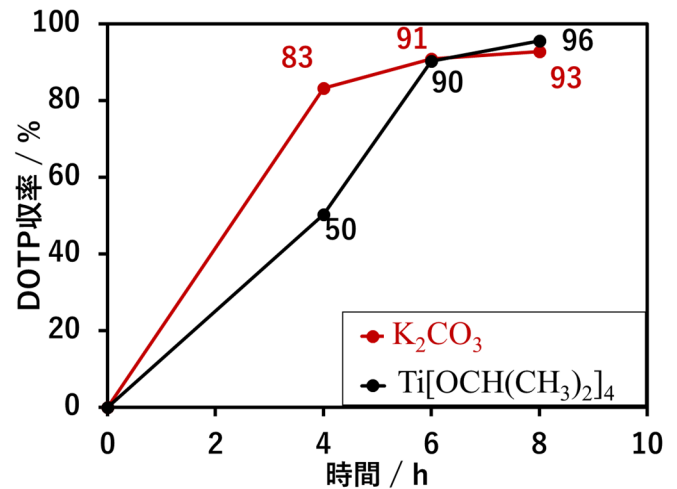


図3 各触媒の反応時間と収率の関係

3・3 2EHに対する汎用樹脂の反応性

PET樹脂複合廃棄物で2EHによる分解反応が進行するか試す前に、廃棄物に含有される可能性のある材料と炭酸カリウムで2EHと反応を行った。その結果を表3に示す。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンでは2EHにより樹脂が膨潤したものの、分解反応は起こらなかった。ナイロンは反応・膨潤することなく回収することが出来た。ポリ塩化ビニルと紙では高温による熱分解のため、黒色に変化した。紙の熱分解による弊害はないが、ポリ塩化ビニルは塩酸が発生することから、大量に混入すると設備の腐食が考えられる。以上の結果から、ポリ塩化ビニルを除く汎用樹脂がPET樹脂と2EHとの反応を阻害する可能性は低いと考えられ、複合廃棄物でもPET樹脂のみで反応の進行が予想される。

表3 樹脂と2EHとの反応

Entry	樹脂の種類	2EHとの反応
1	ポリエチレン	無反応 (膨潤)
2	ポリプロピレン	無反応 (膨潤)
3	ポリスチレン	無反応 (膨潤)
4	ナイロン	無反応
5	ポリ塩化ビニル	熱分解
6	紙	熱分解

3・4 PET樹脂複合廃棄物のアルコール分解反応

PETの不織布(樹脂純度99%以上)と、90%の一般廃棄物由来の廃プラを用いてアルコール分解反応を行った。不織布では88%と高収率でDOTPを回収できた。廃プラでは夾雑成分の影響がみられるものの、78%と比較的高収率でDOTPを得ることが出来た。反応後の液体を濾過、蒸留し、メタノールと混和して活性炭濾過により精製し、ガスクロマトグラフにより分析を行った(図4)。分析の結果、純度は95.9%であった。不純物として1.7%のジオクチルイソフタレート(以下DOIPと記す)が見られるが、これはPET樹脂の性能を調整するためにテレフタル酸と共に共重合されるイソフタル酸由来である。DOIP(図5)とDOTPは、沸点が同じで

あるため分離困難であるが、DOTP と同様に可塑剤として使用されるため取り除く必要はないと考えられる。その他の2%の不純物はガスクロマトグラフの分析では同定不可能であった。これらの結果から、炭酸カリウムを用いた2EHによるアルコール分解反応は複合廃棄物にも適用でき、選択的にPET樹脂のみをDOTPに化学変化させることが分かった。

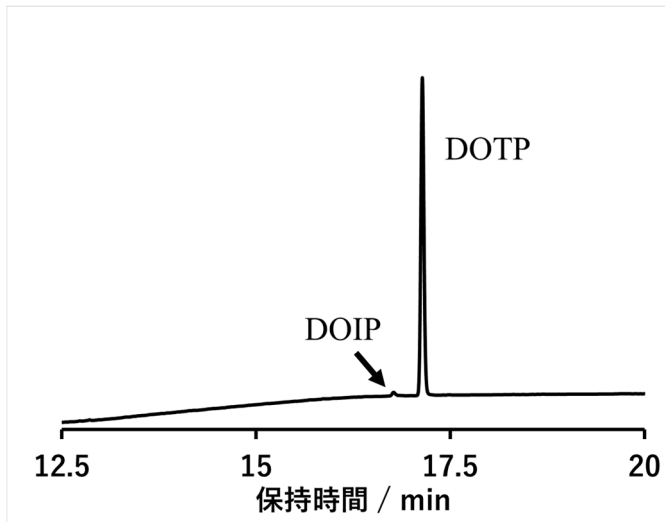


図4 DOTPのガスクロマトグラフィー

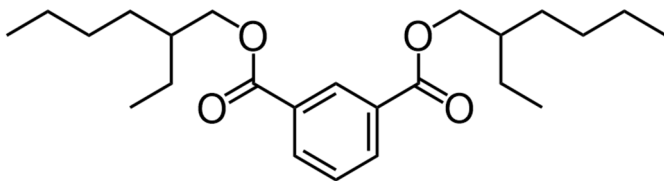
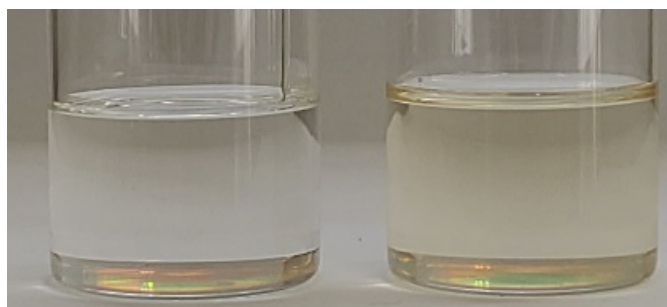


図5 DOIPの化学構造

3・5 DOTPの精製

活性炭濾過では除去しきれなかった不純物は不揮発性の物質である可能性が高いため、真空蒸留により不揮発性分の除去について検討した。その結果、DOTPは100 Pa以下、



(a) 蒸留温度 220°C

(b) 蒸留温度 230°C

図6 真空蒸留したDOTPの着色の様子

220 °C以上で蒸留されたが、230°C以上は黄色に着色し(図6)、250°C以上で熱分解することが分かった。ガスクロマトグラフから求めた純度は97.8%となり、DOIP以外の不純物がほとんど除去されたことが確認できた。

4. 結 言

本研究では、PET樹脂複合廃棄物を可塑剤DOTPへリサイクルする2EHとのアルコール分解反応について検討した。その結果、炭酸カリウムを触媒として200°Cで8時間の反応によりPET樹脂単体では92.9%の収率でDOTPが得られ、不純物が多いPET複合廃棄物でも78%の収率でDOTPが得られることが確認できた。続く真空蒸留により、DOTPは97.8%まで精製することができた。このときの不純物は、ほとんどは分離不可能なDOIPであった。

以上の結果、PET純度の低い複合廃棄物から実用的な条件でDOTPを合成でき、更に高純度に精製できることが確認できた。このことは、PETからDOTPを合成するリサイクル技術がPETの実用的なケミカルリサイクルとして利用できる可能性があることを示している。

本技術は特許を出願中である⁷⁾。

参考文献

- 1) 経済産業省生産動態統計年報 化学工業統計編 2020年.
- 2) 杉田篤俊：最新 材料の再資源化技術辞典, p.277-281.
- 3) Feng Liu, Jinyang Chen, Zhilian Li, Pei Ni, Yimei Jia, Qingyang Menga : Alcoholysis of poly(ethylene terephthalate) to produce dioctyl terephthalate with sub- and super-critical isooctyl alcohol, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **99**, p.16-22(2013).
- 4) Jinyang Chen, Jingxiao Lv, Yimei Ji, Junying Ding, Xuanyu Yang, Mihua Zou, Luyao Xing: Alcoholysis of PET to produce dioctyl terephthalate by isooctyl alcohol with ionic liquid as cosolvent, *Polymer Degradation and Stability*, **107**, p.173-183(2014).
- 5) 服部 英：固体塩基触媒の最近の進歩, 有機合成化学, **42**(1), p.21-31(1984).
- 6) Akio Kamimura, Kazuo Yamada, Tomohiro Kuratani, Yusuke Oishi, Takeru Watanabe, Takayuki Yoshida, Fumiaki Tomonaga : DMAP as an Effective Catalyst To Accelerate the Solubilization of Waste Fiber-Reinforced Plastics, *ChemSusChem*, **1**, p.845-850(2008).
- 7) 宮崎 翔伍：ポリエステル含有多層混合プラスチックの処理方法, 特開 2021-63181.