

# プラスチック廃棄物の化学リサイクルプロセスの開発

(JCII) おさだ ふみお よしい なおき さとう ひであき  
長田 文夫\* ○好井 直樹 佐藤 秀明

プラスチック廃棄物は年々増加しており、地球環境の保全や資源の有効利用の面から、リサイクルの必要性が迫られ、リサイクル技術の研究開発が望まれている。中でも、超臨界水を反応溶媒に利用すると反応速度の増加や反応生成物の選択性の向上、プロセスの簡便化などが期待できることから、廃プラスチックの化学リサイクル技術について技術開発が進められている。本研究では、そのプロセスを開発するのに際し、供給方法、分解反応等を検討した。

## 1. 緒言

プラスチック廃棄物を分解反応等発生させる反応場へ供給する方法として、熔融し熔融液で供給する方法、粉碎し液体と共にスラリーとして供給する方法がある。本研究では、熱可塑性、熱硬化性を問わず、加熱・保温も必要としないスラリー供給方式を採用した。スラリー送液は固形物に対する対処が必要で、輸送目的の知見しかなく、10MPa程度であった。しかし、プロセスにおいては10MPaを超える反応場へ注入する必要があるため、ここでは高压送液に使われる往復動ポンプを使用し、粒径、濃度による送液性能確認を行った。分解反応では、ポリカーボネート(PC)を例に縮重合型プラスチックの超臨界水中での加水分解による原料モノマーへの転換・回収、およびポリ塩化ビニル(PVC)を例に付加重合型プラスチックの超臨界水中での環化、部分酸化反応による有用物質の回収について、脱可塑剤除去、脱塩素化等の前処理、分解反応を検討し、化学リサイクルプロセスを構築するのに必要な要素技術の研究を行った。

## 2. 実験方法

### (1) 軟質PVCからの可塑剤の抽出と脱塩素

表1に用いた軟質PVCの組成を示す。操作は、加熱方式に電気ヒータ加熱、マイクロ波加熱を用い、前者は内容量200mlの Hastelloy X 製オートクレーブで、反応容器に最大粒径1mmに粉碎した軟質PVC 1gと、16mol/Lの水酸化ナトリウム溶液を100ml入れ、容器内の温度が所定の温度に到達した時点から60分間保持した。後者は、内容量100mlのPFA製の反応容器に最大粒径約1mmに粉碎した軟質PVCを500mgと水酸化ナトリウム水溶液50mlを入れ、マイクロ波加熱装置(マイルストーンゼネラル製)によりフタル酸の抽出と塩素除去の試験を行なった。水酸化ナトリウム水溶液の濃度は、2, 4, 8, 16mol/Lとした。また反応温度は150, 200, 225℃とし、反応温度に達した時点から30分間その温度を保持した。その後冷却し、濾過して残渣と溶液とに分離した。溶液をイオンクロマト装置(日機装製)を用いてフタル酸および塩素を定量し、フタル酸の抽出率と塩

素の除去率を求めた。

表1 軟質PVCの組成(wt%)

成分名	PVCホリマー	DOP (ジ <sup>o</sup> クチルフタレート) 可塑剤	その他 添加剤等
含有量	59.2	29.7	11.1

### (2) 軟質PVCからPVCへの転換

内容量100mlのPFA製の反応容器に最大粒径約1mmに粉碎した軟質PVCを500mgと8mol/L水酸化ナトリウム水溶液50mlを入れ、マイクロ波加熱装置で100~150℃で処理した。

### (3) ポリエンの超臨界反応

軟質PVCから可塑剤の抽出と脱塩素により得られたポリエンを粒径200 $\mu$ mに粉碎し、1wt%となるよう水スラリーとして500~650℃25MPaの流通式超臨界反応装置に連続的に送液し、反応液はGC/MSにて測定した。

### (4) ポリカーボネート(PC)の加水分解

粒径200 $\mu$ mに粉碎したPCの濃度が0.5wt%になるよう水スラリーとして200~320℃25MPaの流通式超臨界反応装置に連続的に送液し、反応液はLC/MSで測定し、残りは乾燥して質量を測定した。

### (5) スラリー送液

PVC中心粒径170 $\mu$ m(密度1.36g/cm<sup>3</sup>)、250 $\mu$ m(密度1.36g/cm<sup>3</sup>)、395 $\mu$ m(密度1.2g/cm<sup>3</sup>)の水スラリー液を調製し、35MPa一定とした粒径毎の濃度をパラメータとして送液試験し、

#### ① ポンプ吐出性能確認

#### ② ポンプチェックバルブ性能確認

について確認した。

## 4. 結果

### (1) 軟質PVCからの可塑剤の抽出と脱塩素

電気ヒータ加熱において、フタル酸の抽出率は、200℃で40%、250℃で100%であった。一方脱塩素は、150℃で0%、その後温度上昇とともに増加し、350℃で100%であった。マイクロ波加熱によると、脱可塑剤は150、200℃で100%、脱塩素は235℃で100%であった。150℃のとき、フタル酸の抽出のみでき、脱塩素は起きておらず、235℃で100%であつ

た。マイクロ波加熱を用いれば、反応温度の違いで可塑剤の抽出と脱塩素を別々に行うことができた。

### (2) 軟質 PVC から PVC への転換

脱塩素されない低い温度で可塑剤のみ抽出できるという結果が得られた。図1に反応温度とフタル酸の抽出率の関係を示す。この残渣を高温 GPC で解析したところ反応前 Mn114000、Mw210000 であったものが Mn96000、Mw190000 と PVC の主鎖が切れて分子量が小さくなったことが考えられるが PVC の原料として混ぜて利用できると考えられる。

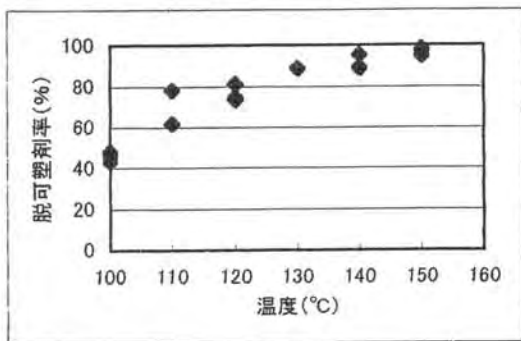


図1 反応温度とフタル酸抽出率

### (3) ポリエンの超臨界反応

500°Cでナフタレン、アントラセンが生成し、650°Cではアントラキノンが生成することがわかり、無水フタル酸へ転換する前駆体に転換できていることがわかった。今後無水フタル酸に転換する条件を探索する予定である。

### (4) ポリカーボネート (PC) の加水分解

図2にポリカーボネートの加水分解によるビスフェノール A への転換と温度の結果を示す。転換率は200°Cで0%であったが、温度上昇とともに増加し、270°Cにおいて最大値が得られ、平均値は約94%であった。さらに温度を上昇させると反応が進み、分解へと進行したため転換率は下がったと考えられる。

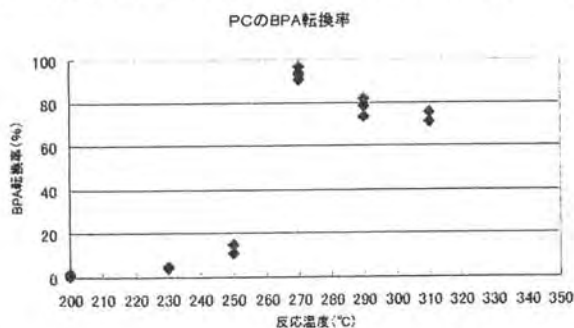


図2 ビスフェノール A への転換率と温度の関係

### (5) スラリー送液

送液確認は、ポンプ内部必要クリアランスの確認、圧力 35MPa でのスラリー濃度変化での性能とに分けて行った。

#### ① チェッキバルブクリアランスの確認

ボールバルブとバルブガイドのクリアランスが少なくとも片側クリアランスで粒子径以上が必要

であることが確認された。

#### ② ポンプ性能

吐出性能試験は、中心粒径 170 μm (密度 1.36g/cm<sup>3</sup>)、250 μm (密度 1.36g/cm<sup>3</sup>)、395 μm (密度 1.2g/cm<sup>3</sup>) において圧力を 35MPa 一定とし、粒径毎の濃度をパラメータとしたポンプ送液試験を行った。理論上ポンプが吐出し得る流量と実際に吐出した流量との比である容積効率で比較すると、粒径が大きくなるにつれ、濃度による容積効率の低下度が大きく、濃度 20wt% 以上では粒径を 250 μm 程度が限界と考えられた。ポンプのチェッキバルブ段数を 1 段と 2 段で比較した場合には大きな性能差は認められなかった。また、吸込みタンク内の固液が良く攪拌された状態にすると、タンク内濃度と実際に吐出されたスラリー濃度、粒度分布に差は認められないことが確認された。

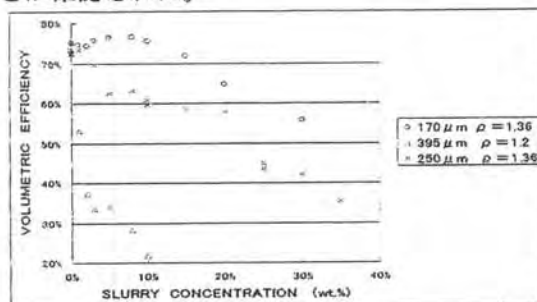


FIG.1 SLURRY CONCENTRATION-VOLUMETRIC EFFICIENCY at 35MPa

### 5. まとめ

軟質 PVC から加熱方式によらず可塑剤の抽出、脱塩素ができ、マイクロ波加熱を用いると可塑剤の抽出と脱塩素が別々に行え、可塑剤のみ抽出したものが PVC のバージン材料に混ぜて再使用できる可能性を示せた。可塑剤、脱塩素を行った後の残渣は超臨界反応で工業原料にする可能性を見出した。また、ポリカーボネートを連続的に加水分解することでビスフェノール A に転換できた。これらをプロセス化する際のスラリー送液についてもその実用性を検証でき、リサイクルプロセスを構築する上での必要な要素技術が得られた。今後はさらにどのようにリサイクルすることが適正であるか検討していく。

本研究は経済産業省産業技術研究開発制度に基づき、「超臨界流体利用環境負荷低減技術研究開発プロジェクト」において NEDO から委託を受けて実施しているものである。ここの記して謝意を表する。

### 6. 参考文献

- 1) 廃塩化ビニルの脱塩素化・リサイクル技術
- 2) 坂本正克 “微粉炭スラリーの輸送”  
ターボ機会第 8 巻第 8 号 20-23 (1980)

\*TEL 042-392-3361 FAX 042-392-3367  
e-mail f.osada@nikkiso.co.jp