

# 受賞講演 3 超臨界流体を用いる廃プラスチックの化学リサイクル技術の研究開発

(静岡大) 佐古 猛

## 1. はじめに

この10年間、廃棄物の適正処理と資源化を促進する法律が次々と施行されている中で、超臨界流体を用いる様々な有機廃棄物の有効利用技術の研究開発が活発に行われている。その中で超臨界水や超臨界メタノールを用いる廃プラスチックのリサイクル技術は有望な将来技術の一つである。ここでは最近、実用化に向けて技術開発が着実に進んでいる超臨界メタノール（臨界温度=239℃、臨界圧力=8.09MPa）による廃プラスチックの資源化に焦点を当てて説明する。

## 2. 超臨界メタノールの分解特性

通常、超臨界メタノールは250~350℃で用いられている。300℃付近ではプラスチック中の炭素-炭素結合の開裂は起こらず、更にこの結合に対して超臨界メタノールは特に強い親和性を持っているわけではないので、炭素-炭素結合の開裂による反応選択性の大きな低下は起こらない。この時、プラスチックがエステル結合やアミド結合を持っていると、これらの結合が選択的に超臨界メタノールにより切断されて、モノマー化や可塑化が進行する。

## 3. PETのケミカルリサイクル

今までに報告された超臨界流体によるPETの分解・モノマー化には、超臨界水と超臨界メタノールを用いる方法がある。阿尻らは400℃、40MPaの超臨界水中でPETをモノマーまで分解した結果、PETを構成するテレフタル酸ユニットについては、全テレフタル酸ユニット中の91%を回収した。一方、エチレングリコールについては、超臨界水中に存在するテレフタル酸が酸触媒として働き2次分解を受けるために、エチレングリコールの全ユニットの20%程度しか回収できなかったと報告している。

我々はエチレングリコールの2次分解を抑制するために、超臨界メタノールを用いたPETのモノマー化を検討した。ここで分解特性の評価は炭素原子のモル数をベースにしたプラスチック残存率と生成したモノマー収率を用いて行った。この定義ではPETが完全分解した時、最大モノマー収率はDMTでは80%、EGでは20%、PET残存率は0%で、3者を合計すると常に100%となる。

PETを分解した場合、生成

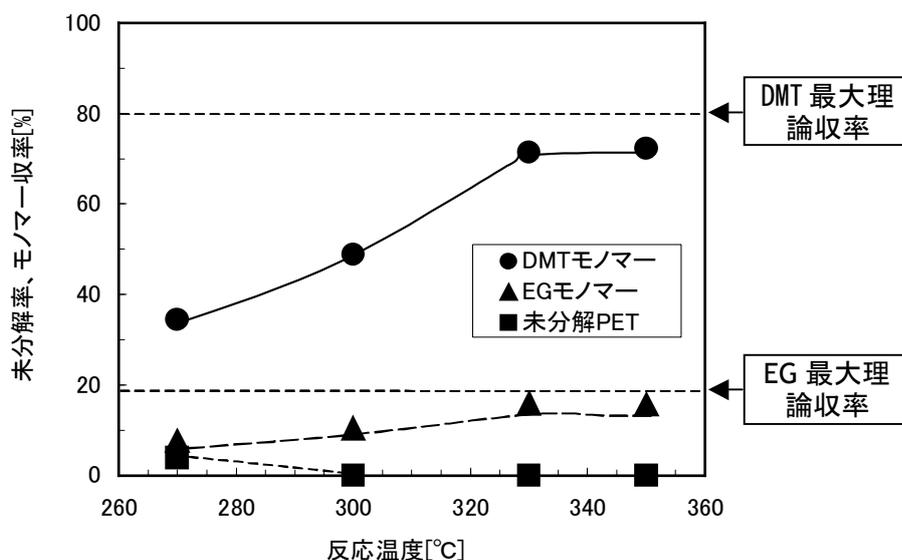


図1 超臨界メタノールによるPETのモノマー化の収率 (10MPa、30分)

ガス量は無視できるほど少なかった。これは分解温度が比較的低いので、生成モノマーの2次分解を抑制できたためである。

反応圧力 10MPa、反応時間 30 分で、反応温度を変えて PET をメタノール分解した時の結果を図 1 に示す。300°C以上で PET は完全に分解し、さらに 330°Cまで温度を上げると、DMT モノマーの収率は 72%、一方 EG モノマーの収率は 16%になった。これは、DMT については完全にモノマー化した時の最大収率の 90%、EG は最大収率の 80%がモノマーとして回収されたことに相当する。

#### 4. シラン架橋ポリエチレンのケミカル+マテリアルリサイクル

シラン架橋ポリエチレンは加熱しても流動性が低く、そのままでは溶融成形できないことからマテリアルリサイクルはほとんど行われていない。ここでは超臨界メタノールによる可塑化について説明する。また比較のために亜臨界～超臨界水を用いた結果も示す。今回の実験ではシラン架橋ポリエチレンの主鎖のポリエチレン部分は分解せず、架橋点であるシロキサン結合 ( $-Si-O-Si-$ ) のみを選択的に切断することで熱可塑化することを試みた。図 2 にシラン架橋ポリエチレン分解生成物のゲル分率と数平均分子量に対する反応温度の影響を示す。ここでゲル分率とは架橋の程度を表す指標であり、その値が 0 の時、架橋点は存在しない。亜臨界～超臨界水を用いた場合、ゲル分率は 320°C以上で低下し、370°Cで 0、すなわち架橋点がほぼ完全に切断された。一方、超臨界メタノールを用いた場合は 300°Cでゲル分率は 0 となった。それぞれ架橋点がなくなった時の温度における分解生成物の数平均分子量をみると、370°Cの亜臨界水では数平均分子量は架橋前のベースポリエチレン（シラングラフトポリエチレン）の分子量の約 1/3 まで低下した。これは架橋点だけでなくポリエチレンの主鎖も同時に切断していることを示す。しかし超臨界メタノールを用いた場合、架橋点がなくなった 300～320°Cの時の生成物の数平均分子量は架橋前のベースポリエチレンとほぼ同じであり、GPC で測定した分子量分布も架橋前ベースポリエチレンとほぼ同じであった。このことから 300～320°Cの超臨界メタノールでは主鎖は分解されずに架橋点のみが切断されることがわかった。この方法を用いることでシラン架橋ポリエチレンを可塑化できるため、その後、再成形によるマテリアルリサイクルが可能である。

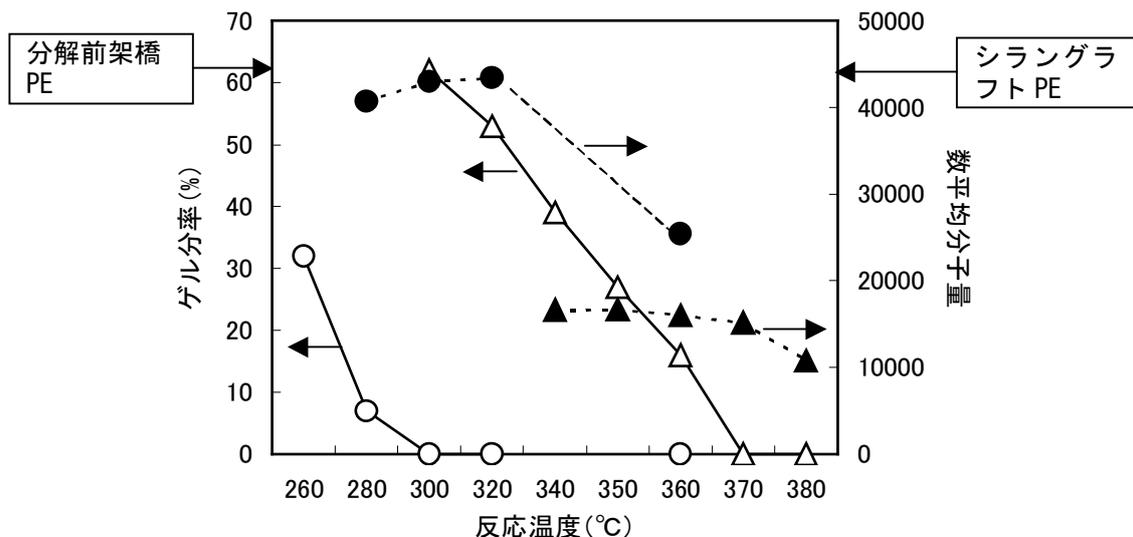


図 2 超臨界流体によるゲル分率（実線）と数平均分子量（点線）の温度依存性（△、▲：亜臨界～超臨界水、○、●：超臨界メタノール）