

プラスチックの液相分解油化に関する研究

(産総研) ○ (正) 佐藤 芳樹*

使用済みプラスチック・樹脂については、現在エネルギー回収と組み合わせた高温焼却、ガス化、高炉への吹き込み、および油化などの処理が実際のプラントを使用して実証されている。燃焼に伴う環境問題については一応の初期対応は終了しているが、資源としての再利用は効果的に進んでいるとは言えない。石炭液化技術でその有効性が知られている水素供与性溶剤を、プラスチック・樹脂のモノマーリサイクルに応用した研究の概要と今後の展開の可能性について検討を試みた。

1. 緒言

プラスチック・樹脂類はこれまで耐熱性や柔軟な加工性を有する材料として、広い利便性とすぐれた経済性に支えられて社会的に広く利用されてきた。しかし大量生産・大量廃棄に伴う埋立地不足が深刻な社会問題となり、また土壌汚染や焼却に伴う大気汚染が大きな環境問題として取り上げられ、リサイクルが重要な技術課題となってきた。

様々な重合反応で製造されるプラスチック・樹脂は大きくポリオレフィンタイプと縮重合タイプに別けられる。前者はオレフィンが付加重合したものであり、熱分解あるいは石油工業で行われているような水素化分解をすれば、モノマーを含む液体生成物に変換することは可能である。しかし一方、PET、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの縮重合タイプ高分子は、重合反応の際に水などの小さな分子の脱離を伴っており、単純に加熱してもモノマーなどの液体生成物はほとんど得られない。三次元の架橋構造を有する熱硬化性樹脂では、加熱により炭化が更に進行して固体残渣が多量生成する。

我々は、サンシャイン計画に参加して行っていた石炭の液化技術を、プラスチック・樹脂の化学リサイクルに応用する場合を検討した。研究開始当初は石炭を天然高分子、プラスチック・樹脂を人工高分子と称していたが、要は熱分解によって生成するモノマーサイズのラジカル種に水素を供給して安定化させる方法で、理想的にはすべてを液体などの低分子化合物に変換することが可能である。

2. 縮重合系樹脂のリサイクル化学

石炭の有機成分は図1のように考えられており、これを熱的に分解して石油代替の燃料油を製造するのが液化技術開発の目的であり、そのためには加圧水素を用いる方法、水素供与性の溶剤を用いる方法などが検討された。プラスチック・樹脂を可溶化するのに高圧水素を用いることは工業規模から考えにくく、良好な水素供与性溶剤として知られているテトラリンなどの溶剤を使用して、フェノール樹脂類の可溶化を行ったのがリサイクル実験の始まりです。

図2に示すように、テトラリンを溶剤として使用すると各種フェノール樹脂の90wt.%以上が低分子化されて、フェノール、クレゾールといったモノマー類を含む液状生成物が得られる。一方、水素供与性能の低いデカリンを溶剤として使用すると、逆に70~80wt.%が更に縮重合・炭化した固体残渣になってしまう。これらの反応では、切断される結合と溶剤からの水素の供与能力の反応性を最適化することが重要である。面白いことにフェノール樹脂の分解反応系にポリスチレンを共存させると、デカリンを溶剤とした場合でも多量の低分子化合物が得られた。ポリスチレンはスチレンの重合体ですが、分解反応過程でモノマーのスチレンを生成する中間化合物は、芳香環と二重結合との共役効果で比較

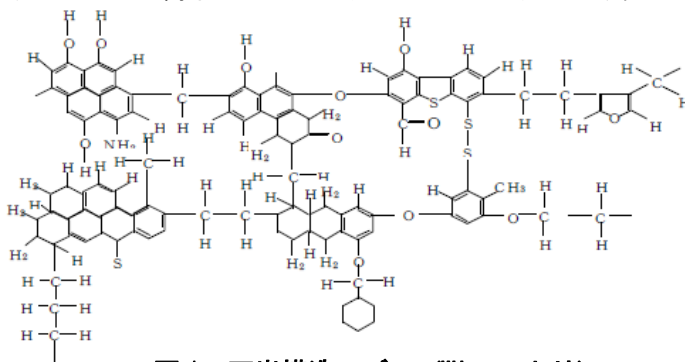


図1. 石炭構造モデル (Wiser より)

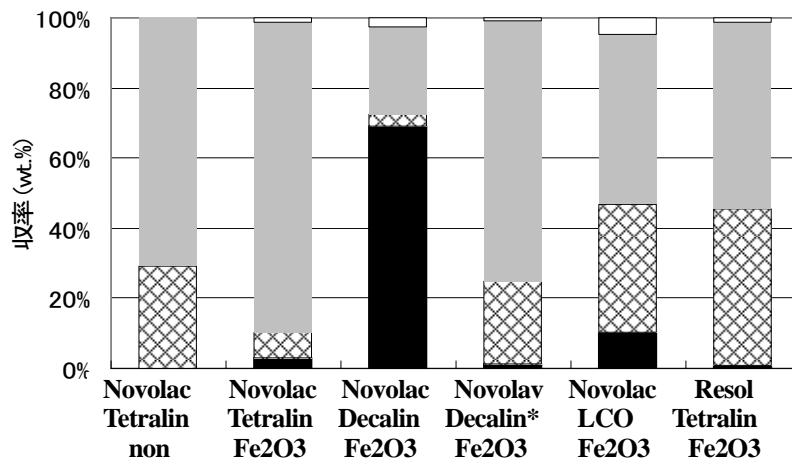


図2. フェノール樹脂の液相分解反応

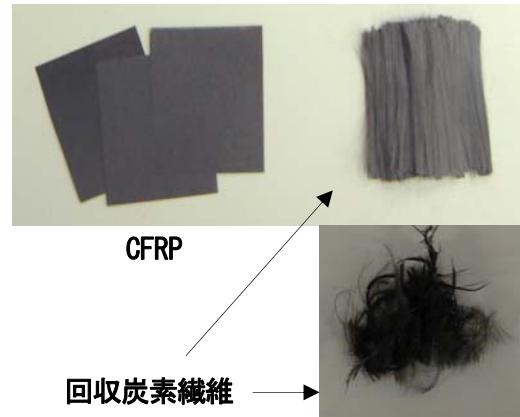
(反応温度: 440°C、窒素、*水素)

□ ガス、■ 軽質油、▨ 重質油、■ 残渣

的安定なことから、供与性能力の弱い溶剤からも水素を供給する橋渡しの役割が可能となつたと理解した。

同様の手法は、エポキシ樹脂やポリカーボネート樹脂などの縮重合樹脂の分解・モノマー化にも効果的なことから、「熱硬化性樹脂を含めたこれらの難分解性樹脂の水素供与性溶剤による分解・低分子化と再利用」とのテーマで、NEDO の先導研究として採択された。この課題の基礎研究の成果としては、これらの樹脂構造には極性の強い酸素原子が含まれていることから、この種の反応系には、アルカリあるいはアルカリ土類金属塩が効果的な触媒として働くことがわかった。これらの金属のうち、アルカリ金属塩はより強力な分解能力を発揮しており、反応条件と触媒を選択することによって分解物の分子量をある程度制御できることが分かった。

実際の製品への実用例としては、炭素繊維強化プラスチック (CFRP) への応用を検討した。CFRP は炭素繊維を約 30~40wt% のエポキシ樹脂などで固化させた材料で、リサイクル特に繊維を再利用・回収することが困難とされていた。テトラリンや各種アルコール溶剤中、400°C前後で加熱したところ、有機成分はほぼ 100wt% フェノールなどの化合物として回収でき、回収した炭素繊維は原料と同じ比重、単繊維強度を示すことが分かった。



3. ハロゲン元素の除去・固定

家電製品のリサイクルでは、一般に金属やガラス部品を解体した後の廃棄物は細かく粉碎され、比重分離などによって有価な金属が回収されているだけで、プラスチック類は焼却や埋立てが行われているのみである。回路基板などで使用されているプラスチック・樹脂部品には難燃剤として有機臭素化合物が含まれており、現在でも臭素の除去・固定化と樹脂類の再利用は未解決の課題である。我々は、回路基板の主な材料である熱硬化性エポキシ樹脂、フェノール樹脂の可溶化と臭素の除去・固定化を目的として、フェノール樹脂の場合と同様な液相分解実験を行った。溶剤としてはテトラリン、デカリンに加えて一般溶剤の代表として石油系の重質油 (LCO) も使用し、臭素の固定化剤、および分解反応触媒として、アルカリあるいはアルカリ土類金属塩を使用した。小型オートクレーブを使用した実験によると、表 1 に示すように、テトラリンやデカリンを溶剤とした場合には、樹脂などの有機成分の分解率はほぼ 100wt% に達し、炭酸カリウムを反応系内に添加すると、ガスおよび液体生成物中の臭素濃度は数 ppm と極めて低かった。水素供与能力の低い石油系 LCO を使用した場合には、樹脂類の分解率はやや低下するが、ガス生成物中の臭素濃度は十分低く、また銅などの金属を含む固体生成物中の臭素は、アルカリ臭化物等に変換されたことから、水洗などの方法によって容易に除去できた。

表 1. 回路基板の液相分解反応 (440°C、1 時間)

		Printed Circuit Board					
Inorganics (wt.%)		67.8					
Organics (wt.%)		32.2					
Br (wt.%)		5.2					
Solvent		Tetralin		Decalin		LCO	
Additives (wt.%)		non	K ₂ CO ₃	non	K ₂ CO ₃	non	K ₂ CO ₃
			22.0		22.0		22.0
Conv. (wt.%)		36.4	34.7	32.2	32.8	26.0	22.7
Gas (wt.%)		6.6	2.8	0.0	0.2	10.6	3.6
	Br (ppm)	2.70	0.38	2.70	0.38	2.70	0.38
Liquid (wt.%)		28.6	30.6	31.3	32.1	14.3	16.8
	Br (ppm)	53.00	2.00	15.00	<1	746.80	10.80
Solid (wt.%)		63.6	65.3	67.8	67.2	74.0	77.3
	Br (ppm)	2.60	2.40	2.80	1.50	3.5(2.4)*	2.6(0.017)*

* After washing by water

同様の処理方法を、ハロゲン元素を含む家電製品の外枠や携帯電話についても適用した結果、金属の回収と樹脂類の再利用のための有効な手段の一つと考えられた。

4. 今後のリサイクル研究について

現在、環境保全やゴミの分別などに関する個人の意識は極めて高く、一方、企業においては炭酸ガス削減に向けた努力が続けられている。しかし、シュレッダーダスト、塩ビ製品の脱塩素や PET などの使用済みプラスチック・樹脂の再資源化・再利用は、現実には顕著に進んでいるとは言い難い。再資源化のためのペレット製造までは行われているものの、再生産の材料として利用される割合は極めて少なく、燃料用あるいはアジア向けに輸出されていると聞く。行過ぎた経済性追求と困難な環境政策の中ではあるが、材料資源の乏しい我国にとっては、使用済みプラスチック・樹脂類は高騰を続ける石油に代わる貴重な有機資源であり、リサイクル技術に関して環境、資源そして易リサイクル製品製造の観点から、一層の努力・研究開発が必要と考えられる。