ポリウレタン改質固形燃料の製造

（産総研・環境管理）○（正）小寺洋一*、（リプラ）本田辰三

１．はじめに

建築物、冷蔵庫の断熱材料に用いられる硬質ポリウレタンの資源化は実用的手法としてポリウレタン破砕物の混合による再生材料の製造、研究でも化学分解による化学原料の取得などの試みがあるが、いずれも普及していない。ユーザー側で必要とする仕様、価格、ロット量を満足しないことやコストに原因がある。材料リサイクルでは、スペックに厳しい制限があり､化学原料では得られる物質の純度や取引ロット量の条件が厳しいとされる。一方、燃料については、売買条件は、発熱量は比較的クリアーしやすい反面、窒素含有量の点で燃焼時の NOx 発生量が多いことが懸念される。しかしながら、焼却熱回収とは異なり、必要な時に必要な量の熱回収できることから燃料の製造は廃プラスチック資源化の重要な選択肢である。ユーザー所有の燃焼装置に適した形状と性状を得るため、適切なアップグレード処理が求められる。ボイラーと脱硝装置との整合で燃料化・熱回収を実現できる見込みもあることから硬質ポリウレタンからの燃料製造を検討した。

冷蔵庫断熱材由来のポリウレタンに対して、ここでは、廃食用油を利用した改質方法を採用した。類似の手法は田坂や佐野らの研究の他、アスファルト増粘剤の製造で特許化[1)]されている。ポリウレタン燃料化事業に関わる廃棄物の入手、燃料製造、ユーザー環境を考慮したボイラーの開発、等の検討の内、燃料の製造手法の研究開発、とくにポリウレタンの改質と固形燃料の成形について報告する。

２．実験方法

【原料】 廃ポリウレタン粉は家電リサイクルプラントから排出された冷蔵庫断熱材由来のものをそのまま用いた。廃食用油は食品メーカーのＴ社から提供を受けたものをそのまま用いた｡菜種油 55%､大豆油 45%からなり､一般にはサラダ油と呼ばれる食用油である。

【改質反応】 フラスコスケール：ポリウレタン粉と廃食用油の混合試料を､窒素雰囲気下、油浴を使用し３つ口セパラブルフラスコ（容量 2L）中で加熱した。ポリウレタン粉の重量は 200g、廃食用油は 40～200g（ポリウレタン１に対する重量比 0.2、0.5、1.0）とし、湯浴温度は 310～340℃、時間は 1～2 時間の条件で改質反応を行った。所定時間の後、直ちに反応で生成した軽質な化合物を減圧で留去した。

ベンチスケール：SUS 製タンク式反応器（容量 50L）中にポリウレタン粉と廃食用油の混合試料を入れ、窒素雰囲気下、電熱加熱した。所定時間の後、反応で生成した軽質な化合物を減圧で留去した。得られた高粘度液体を成形工程で粒状に成形した。

３．結果と考察

廃プラスチック資源化製品として燃料に求められる要件は、発熱量が十分あり自燃すること､ユーザーへの輸送や貯蔵､使用するボイラーでの連続供給に適した性状であること、燃焼方式に整合する燃料形状や物性がある。ポリウレタン粉のままでは燃料として不適当である。廃食用油をポリウレタンとともに加熱すると、ポリウレタンは結果として熱可塑性が付与され、約 150℃以上で溶融する褐色の改質生成物が得られた。表 1 に改質条件と生成物の元素分析結果をまとめた。

改質反応では、ポリウレタン粉と廃食用油を混合し、プレミックス試料を調製し、これをフラスコ中で加熱した。廃食用油は現在、BDF などの原料として約 50 円/kg で買い取る必要があるので、採算性から見て、使用量を減らす必要がある。アスファルト増粘剤には相溶性の制約からポリウレタンの概ね 1.5 倍の質量の植物油が必要とされた。

表１　改質反応の結果

原料重量比 ポリウレタン：廃食用油	温度（°C)、 時間（h)	分析値 C　　H　　N　　Cl　F
1:0.2	340,1	80.1　9.32　7.84　（分析中）
1:0.5	340,1	78.0　9.5　6.3
1:1.0	340,1	79.2 10.3　4.7
1:1.5	340,1	79.5 10.7　3.9

本研究の場合、燃料の成形を可能にする熱可塑付与の目的には、0.2倍まで減らせることが明らかになった。これ以上減らすと炭化物の生成が懸念される。

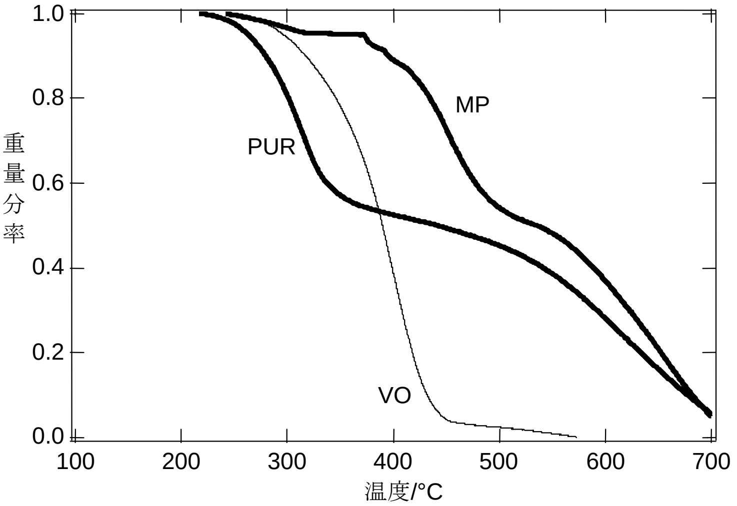

図１　熱重量分析の結果：原料ポリウレタン（PUR)、廃食用油（VO)、ポリウレタン改質燃料（MP)。条件、5 °C/min、窒素気流、50 cc/min。

図 1 に原料ポリウレタン（PUR)、廃食用油（VO)、改質生成物（MP）の熱重量分析の結果を示した。PUR は 350℃程度までに 4 割が分解揮発し、VO は 450℃までに 9 割以上が重量を失うが、MP は 450℃で 1 割程度の重量減少しか示さない。GPC による観察でも、食用油のピークが消失することから、ポリウレタンが食用油で膨潤し、均一に見えるというわけではなく、改質反応が起き、別の化学種を生成したと推論した。

改質反応の結果、熱可塑性を付与された改質生成物は THF に可溶で、ウレタン由来の不溶分や炭化物は観察されなかった。また、生成物は溶融した状態で液滴をつくり、室温まで冷却すると粒状の固化物を得ることができる。固化物は多様な組成、広い分子量分布を有する複雑な生成物で、明確な融点をしめさない。原料ポリウレタンと改質生成物（成形後の粒状物）の分析結果を表２にまとめた。発熱量が原料よりも改質物が 10MJ/kg 増加した。改質反応により酸素は減少したが、窒素は減少しなかった。ポリオール部位が分解し減圧処理時に留去されたと思われる。発熱量の増加は、食用油中の炭化水素部位がウレタンの部分構造として取り込まれ、酸素官能基が遊離し、分解、留去されたとことによると考えられる。今後、窒素や塩素分削減のための改質反応の改良、燃焼時の NOx 低減のため、燃焼器の選択と燃焼条件の最適化を予定している。

表２　原料と成形後の改質生成物の分析値

項目	原料ポリウレタン	廃食用油	改質生成物ペレット
元素分析　CHON Cl F	64.6,6.7,18.1,7.8 （分析中） （分析中）		80.7,7.6,2.6,8.0 0.10 <0.001
発熱量 MJ/kg	27.0	38.5	37.5

参考文献：1）東京エルテック、特許 3894854（2006)。

【連絡先】〒305-8569　茨城県つくば市小野川 16-1 産業技術総合研究所環境管理技術研究部門
小寺洋一　Tel：029-861-8045　FAX：029-861-8434　E-mail：y-kodera@aist.go.jp