

# 超臨界流体を用いた廃プラスチックのケミカルリサイクル

物質工学工業技術研究所 菅田孟、佐古猛、岡島いづみ

## 1. 緒言

近年、環境保全や資源の有効利用の観点から廃プラスチックのリサイクルの確立が強く望まれており、超臨界流体を用いたプラスチックの再資源化技術が検討されている。超臨界流体は臨界温度、臨界圧力を超えた高密度の非凝縮性流体である。また温度、圧力を変えることにより、密度や溶解度パラメータ等のマクロ的な物性から、流体分子の溶媒和構造等のミクロ的な構造まで連続的に変えることができる。このため超臨界流体を溶媒に用いることで反応速度や相状態等を制御できる新しい化学プロセスの実現が可能であると期待できる<sup>1)</sup>。ここでは超臨界メタノールによる PET 及び PEN のモノマー化、超臨界水による G-FRP の油化とガラス繊維回収、亜臨界水による多層フィルムの分別・回収について報告する。

## 2. 超臨界流体とは

図 1 に示すように、物質は温度・圧力条件により固体、液体、気体と様々な相状態で存在する。図中の斜線で示される、臨界温度、臨界圧力を超えた領域は超臨界流体と呼ばれ、圧力を高くしても液化しない非凝縮性高密度の気体として存在する。水とメタノールの臨界点はそれぞれ  $T_c = 647.3\text{K}$ 、 $P_c = 22.12\text{MPa}$  及び  $T_c = 512.6\text{K}$ 、 $P_c = 8.09\text{MPa}$  である。超臨界流体は液体と気体の両方の性質を併せ持っている。例えば超臨界流体の密度は液体の  $1/5 \sim 1/2$  程度であり、気体に比べて数百倍大きい。一方、粘性率は気体並に低く、拡散係数は液体と気体の中間程度である。つまり超臨界流体は気体分子と同等の大きな運動エネルギーを持ち、液体に匹敵する高い分子密度を兼ね備えた非常にアクティブな流体と言える。

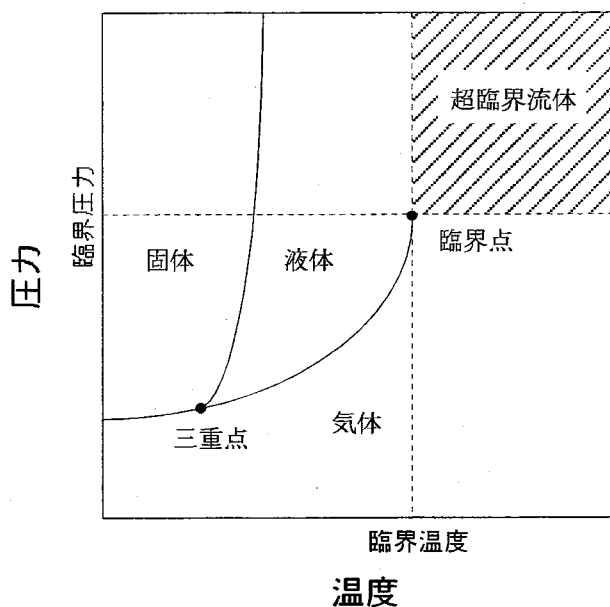
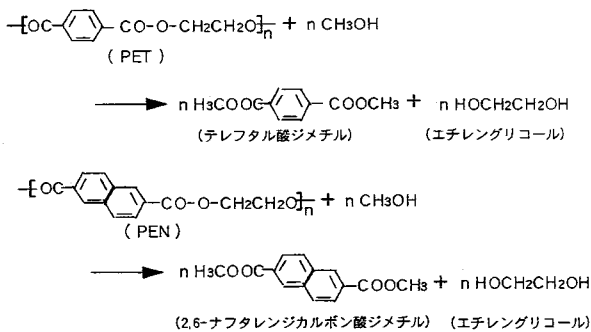


図 1 純物質の温度—圧力線図

これらの性質に加えて超臨界水は水分子の構造の特異性から、温度や圧力を操作することで誘電率やイオン積といった反応場の重要な因子を大幅に制御できるという特徴を持っている。常温常圧の水の誘電率は約 80 であるが、超臨界状態では温度、圧力により 2~20 程度と小さくなり、極性有機溶媒並の値となるため無極性の有機物質が溶解するようになる。また水のイオン積は室温で  $10^{-14}$  であるが、523~573K 付近で極大 ( $10^{-11}$  程度) となった後、臨界点では室温水程度の値まで低下する。しかし超臨界状態では圧力を上げると容易に室温水の 10 倍以上大きくすることが可能である。すなわち温度や圧力操作により亜臨界~超臨界水の溶媒特性を連続的かつ大幅に変えることができるので、単一の溶媒で水溶液から非水溶液の特性を包括し、イオンの反応場からラジカル的の反応場まで実現することができる。

### 3. 超臨界メタノールによる PET 及び PEN のモノマー化

超臨界流体による PET 分解には、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 673K、40MPa の超臨界水中で PET を完全に分解し、この時のテレフタル酸の回収率はほぼ 100%だが、エチレングリコールは更に分解し、回収率は 20%程度であると報告した<sup>2)</sup>。筆者等は超臨界メタノールを用いて PET<sup>3)</sup>、<sup>4)</sup> 及び PEN<sup>5)</sup> のモノマー化を検討した。PET 及び PEN の分解反応式を次に示す。



構造式中の炭素原子数をベースにした生成物収率で PET と PEN の分解特性を評価した。PET の場合、上述した反応式中の PET の単位セグメント、モノマーのテレフタル酸ジメチル (DMT)、エチレングリコール (EG) はそれぞれ 10、8、2 個の PET 由来の炭素原子を持っているので、PET が完全に分解したとき、DMT の収率は 80%、EG の収率は 20%となる。PEN の場合はモノマーとして DMT の代わりに 2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル (DMN) が得られる。完全分解時の収率は DMN で 85.7%、EG で 14.3%となる。図 2 に反応温度 573K、反応時間 30 分におけるモノマー収率の圧力依存性を示す。3MPa の低圧域を除いて未分解 PET はなく、8MPa 以上では PET は完全に分解された。また DMT と EG は、モノマーあるいは 2 種類のモノマーによる 1:1 オリゴマーの形で、ほぼ 100%回収することができた。

図 3 に反応温度 623K、反応時間 30 分での PEN の分解物収率の圧力依存性を示す。5MPa では未分解 PEN は約 5%あったが、10MPa 以上では完全に

分解し、DMN と EG モノマー、及び 1:1 オリゴマーとしてほぼ 100%回収ができた。

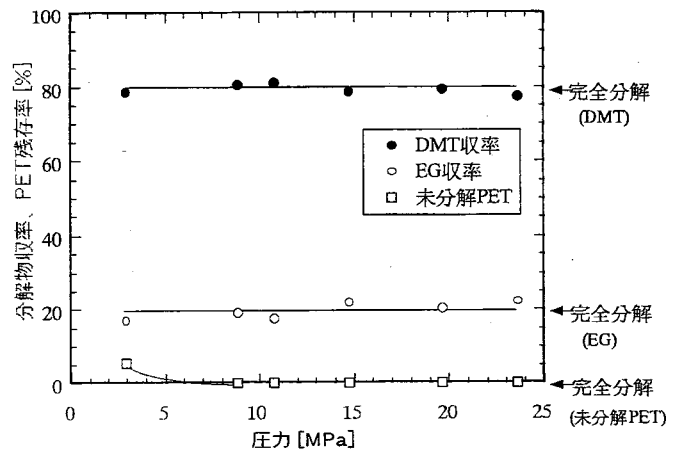


図2 PETの分解物収率に対する圧力の影響 (温度=573K, 反応時間=30分)

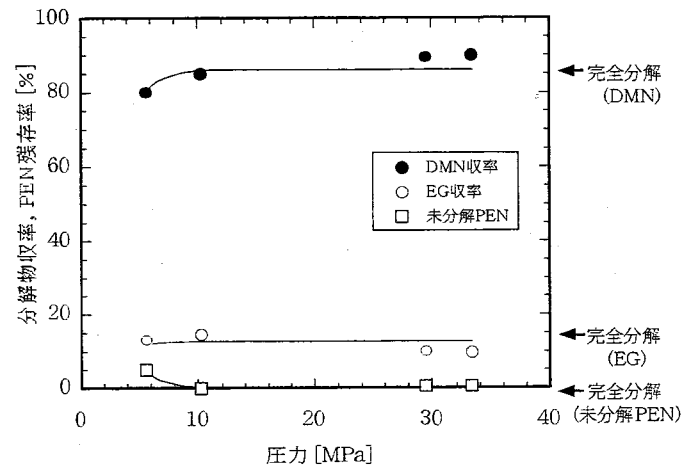


図3 PENの分解物収率に対する圧力の影響 (仕込量=0.25g, 温度=623K, 反応時間=30分)

### 4. 超臨界水による FRP 分解

繊維強化プラスチック (FRP) は主材に不飽和ポリエステルとポリスチレンを架橋させた熱硬化性樹脂とガラス繊維からなるプラスチック複合材料であり、軽量で耐食性や耐水性等に優れているため、小型船舶等を中心に大量に使用されている。しかし、多量のガラス繊維が含まれているため処理が困難なプラスチックの一つである。ここでは超臨界水を用いて FRP を分解し、油化とガラス繊維回収を同時に行う方法を説明する<sup>6)</sup>。

図 4 に分解温度 603K 及び 653K、水充填率 0.5 としたときの反応時間における分解物収率の変化を示

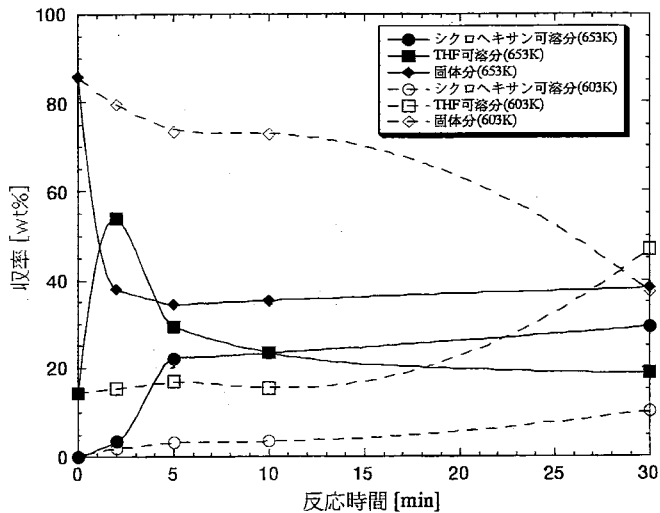


図4 FRP分解物の収率に対する反応時間の影響  
(水充填率0.5)

す。図中の固体分はガラス繊維を含む。603K では分解率は時間とともに緩やかに増大しているが、653K の超臨界水では 5 分でほぼ完全に分解した。また、最初の 2 分でオリゴマーやフタル酸を含む THF 可溶分が急激に増加し、その後すぐに減少するとともにスチレンやトルエン等を含むシクロヘキサン可溶分が増加した。また、水充填率が高いほどチャー成分の生成が抑制されることがわかった。一方、回収し洗浄したガラス繊維には有機物は付着していなかった。

#### 5. 高温・高圧水による多層フィルムの分別・分解

包装用等に使用されているプラスチック多層フィルムは、数種類のプラスチックが積層されているため、そのまま焼却するか、固形燃料とするか、一旦粉碎、溶融して外観がさほど気にならない柵や杭等に再利用されている。ここでは亜臨界水を用いた、多層フィルムの各構成成分やそのモノマーに分別・回収する方法を説明する<sup>7)</sup>。

今回使用したフィルムは、ナイロン-6 を真ん中にして両面をポリエチレンで挟んだ構造をしており、酸素ガスバリアー性と防湿性に優れているため、乾燥食品包装などに用いられている。多層フィルムを亜臨界水で分解すると、モノマーの  $\epsilon$ -カプロラクタムに分解され、分解に用いた水中に溶解すること

で、ポリエチレンから分けることができる。

図 5 に反応時間 30 分における多層フィルムの加水分解生成物の収率の温度依存性を示す。ナイロン-6 に関しては 603K で約 95% のモノマーが回収され、更に温度を上げても殆ど変化しない。一方、ポリエチレンの収率は 553K~623K の広い温度域で約 97% と一定である。この時得られたポリエチレン中にはナイロン-6 由来の窒素分は含まれておらず、純粋なポリエチレンが得られた。

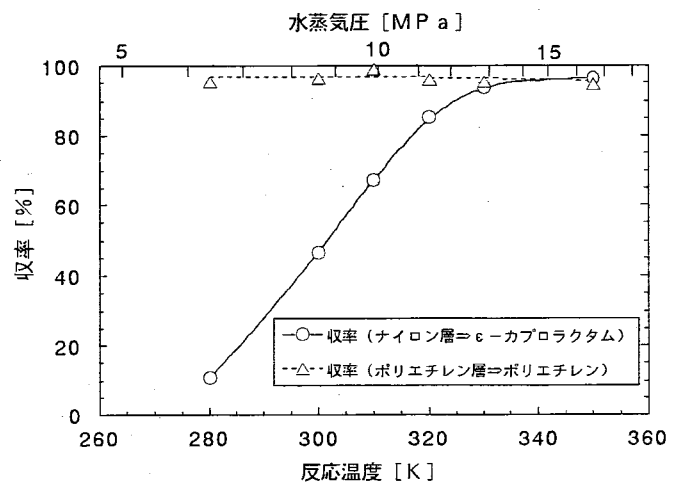


図5 多層フィルム分解による各成分の収率の温度依存性  
(反応時間: 30分)

#### 6. まとめ

超臨界水や超臨界アルコールのような、臨界温度の高い超臨界流体は高速でプラスチックを分解するので、廃プラスチックの再資源化に最適な溶媒であり、環境に対して低負荷な技術であるといえる。今後、超臨界流体の溶媒特性の精密制御技術の開発とともに、分解機構の解明を進めていくことが必要である。

#### 参考文献

- 1) 佐藤眞士, PETROTEC, 17, 482 (1994)
- 2) 阿尻雅文ら, 化学工学論文集, 23, 505 (1997)
- 3) T.Sako, T.Sugeta et al., J. Chem. Eng. Japan, 30, 342 (1997)
- 4) 佐古猛, 菅田孟ら, 高分子論文集, 55, 685 (1998)
- 5) T.Sako, T.Sugeta et al, Polymer J., 31, 714 (1999)
- 6) 菅田孟ら: “繊維強化プラスチックからの繊維回