

超臨界水によるプラスチックのケミカルリサイクルプロセス

長瀬佳之*・山形昌弘**・福里隆一(工博)**

*技術開発本部・化学環境研究所 **機械エンジニアリング事業本部・プロセス開発部

Chemical Recycling Process for Waste Plastics Using Supercritical Water

Yoshiyuki Nagase・Masahiro Yamagata・Dr. Ryuichi Fukuzato

A new chemical recycling process for Poly(ethylene terephthalate) and polyurethane using supercritical water has been developed. The monomers obtained from supercritical water hydrolysis are the raw material of each polymer. The purity of the terephthalic acid obtained from plastic is about 99 wt%. Furthermore, it was confirmed that this process has the advantage of reducing the reaction time and simplicity of the process when compared with conventional methods such as methanolysis and the glycolysis.

まえがき = プラスチックは、軽量、耐久性、加工性、耐薬品性などの優れた特性から、容器・包装資材、家庭用品、建材などのあらゆる分野で使用され、広く流通している。プラスチックの生産量は年々増加の一途にあり、また、それにともない廃棄される廃プラスチックも増大している。このうち、再利用されているのはごく一部であり、大半は埋め立てと焼却によって処理されている。焼却処理においては、これにとまなう二酸化炭素排出およびそこで発生する排ガス/焼却灰中での有害物質の処理が大きな社会問題となっている。さらに、容器包装リサイクル法の制定、国際規格化(ISO 14000)が進行するなどの行政指導も加わり、リサイクル技術への期待は急速に高まっている。

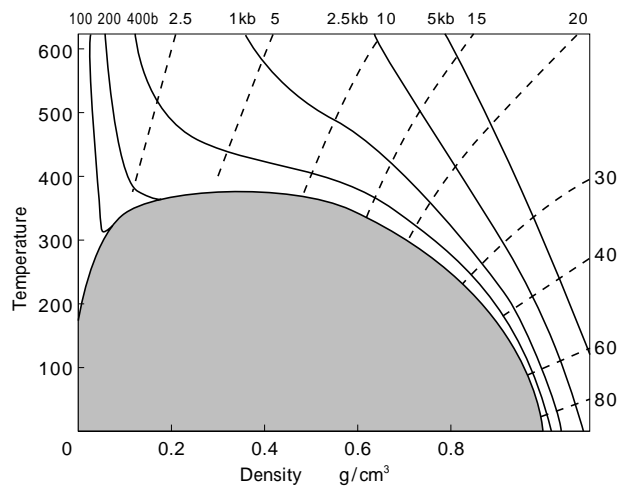
このような状況の中で、当社においても環境関連分野への参入、拡販を目的とし、リサイクル技術の開発が進められている。本稿では、新規の処理技術として最近注目を集めている超臨界水による廃プラスチックのモノマー化技術について紹介し、既存処理技術との対比によりケミカルリサイクルプロセスとしての可能性について述べる。

1. 超臨界水の反応溶媒特性

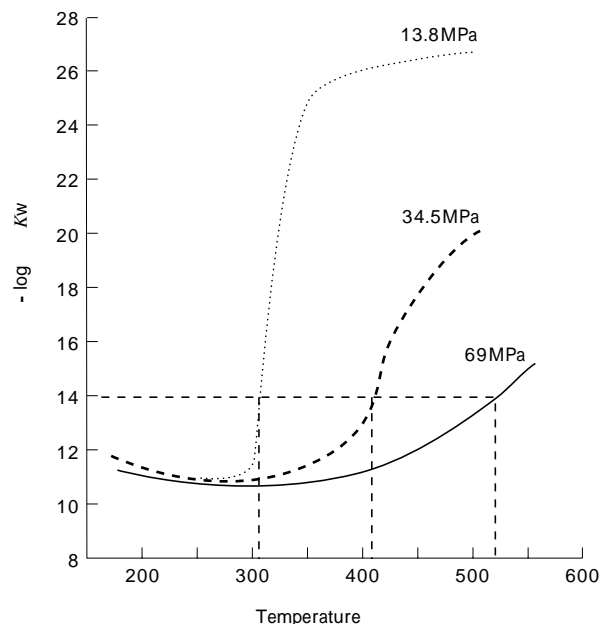
一般に水は、強い極性を示すことから無機物を非常によく溶解させる能力をもっていることが知られている。ところが、この性質は温度および圧力を操作することにより、大きく変化させることが可能となる。第1図¹⁾に水の誘電率を示したが、常温常圧下の水が約80に対して、高温高压下(臨界温度374℃, 臨界圧力22.1MPa)では、大幅に小さくなっていることがわかる。誘電率は、溶媒の極性を評価するパラメータの一つである。超臨界水は水溶性物質などのような極性物質のみならず、低い誘電率ではイオン対として存在することによって、油などの有機物に対する溶媒となりうることを示している。

また、超臨界水が反応溶媒として優れた特性を示すもう一つの理由として、イオン積($K_w = [H^+][OH^-]$)が増加することが挙げられる。第2図²⁾は温度に対する水のイオン積を示したものであるが、常温常圧下の水のイ

オン積は $1 \times 10^{-14} [mol/l]^2$ であるのに対し、圧力が34.5 MPaの条件下では、300℃程度で極大値をもち、このときのイオン積は $1 \times 10^{-11} [mol/l]^2$ 程度まで増加するこ



第1図 水の誘電率
Fig. 1 Dielectric constant of water



第2図 水のイオン積
Fig. 2 Ion product K_w of water

第1表 既存のPETモノマー還元技術

Table 1 Conventional monomeric method for waste PET

Process	Company	Note
Glycolysis	Goodyear (USA) Dupont (USA)	Commercialize Commercialize (USA, Germany, Capacity 20 000t/y)
Methanolysis	Hoechst Celanese (USA) Dupont (USA) Eastman Chemical (USA) Hoechst Celanese (USA)	Commercialize (Germany, Capacity 5 000t/y) Pilot Scale Plant (USA, Capacity 7 000t/y) Commercialize (?) Commercialize
Transesterification Glycolysis /Transesterification	Synergistics Industries (USA) Teijin	Pilot Scale Plant Commercialize

第2表 既存PETモノマー還元技術の反応条件

Table 2 Reaction conditions of conventional method for waste PET

	Note
	MeOH / PET=4
	Zinc Catalyst

とがわかる。このイオン積の増加（イオン濃度の増加）により、イオン反応（加水分解反応）の反応場を制御できる溶媒として期待されるのである。さらに温度を上昇させた場合はイオン積が減少するが、これは密度が低下することに起因するものであり、逆にこの領域ではラジカル反応が支配的となる。その際、超臨界水のような高密度の不活性物質が存在することで、ラジカル反応においても反応経路や生成物分布の制御が期待される。

このように温度、圧力を適宜操作することにより、加水分解反応あるいはラジカル反応を容易にコントロールすることができる点に超臨界水の反応溶媒としての優位性がある。また酸、アルカリなどをもちいないため廃水の処理をおこなう必要がなく、きわめて環境に優しい技術であるといえる。

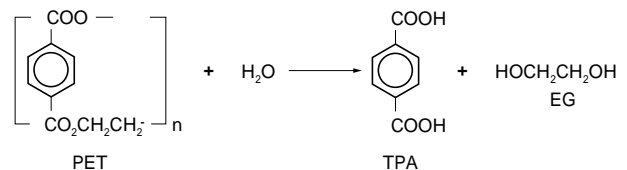
2. 廃プラスチックのケミカルリサイクルプロセスの開発

一般的にプラスチックのリサイクル方法は、サーマルリサイクル、マテリアルリサイクル、ケミカルリサイクルの三つの方法に分類される。それぞれに特徴をもつが、マテリアルリサイクルは、化学的な構造変化をとまわず、そのまま再利用できる点に優位性があるが、バージン原料と比較して品質の劣化は避けられず、最終的には廃棄物となり根本的なリサイクル方法とはいえない。またサーマルリサイクルは、廃プラスチックの分別作業を必要とせず汎用性が高い方法であるが、廃棄物の性状が一定でないため高いエネルギー回収率は期待できない。

いっぽう、ケミカルリサイクルは、燃料源や化学原料として再利用できることから、廃棄物の再資源化が可能となる。とくに超臨界水をもちいて、原料モノマーとして回収した場合には完全なクローズドシステムとなることから、理想的なリサイクル方法として期待されている。

2.1 PETのケミカルリサイクル

ポリエチレンテレフタレート（PET）は、飲料用ボトルなどに使用され大量に消費されているプラスチックである。とくに容器包装リサイクル法では、その筆頭に挙げられており、そのため各種リサイクル技術がもっとも進んでいる廃プラスチックの一つである。

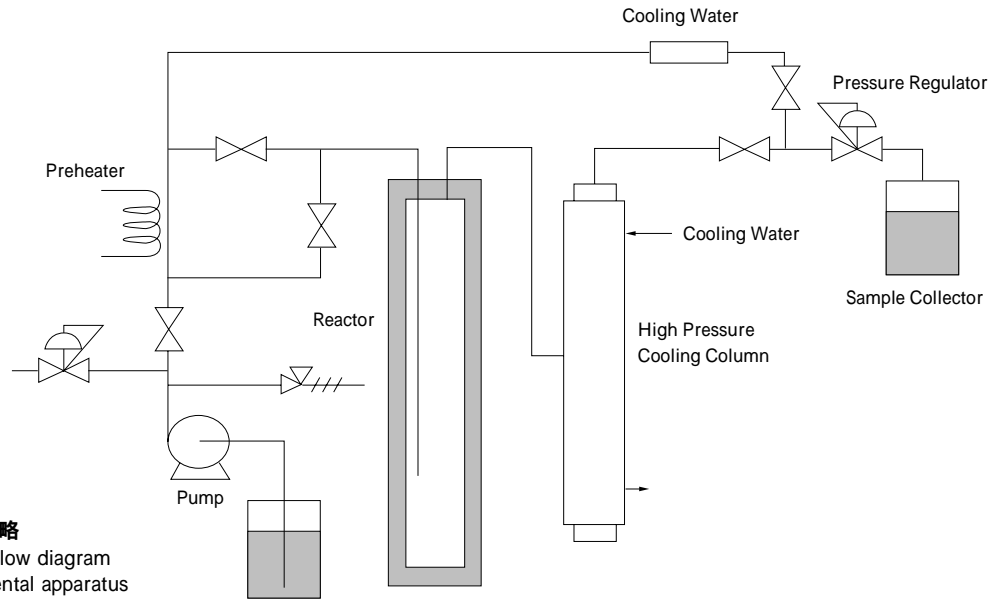


第3図 PETの加水分解反応
Fig. 3 Hydrolysis of PET

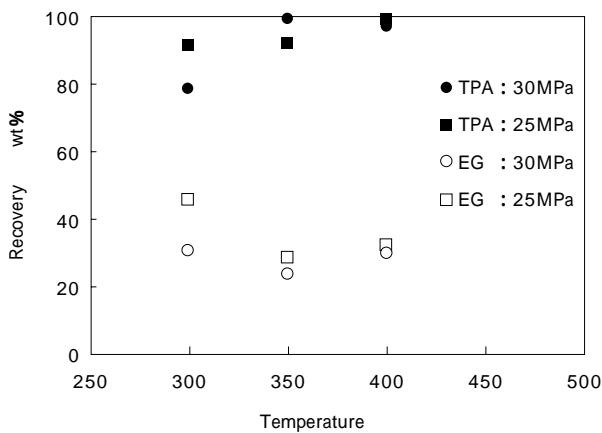
現在、モノマーへの還元技術として商業化あるいは検討段階にある技術は、第1表³⁾に示すようにメタノール分解法、エチレングリコール分解法、エステル交換法である。しかしながら、いずれの方法もテレフタル酸ジメチルに還元するものであり、テレフタル酸を原料とする製造法が主流となっている日本においては、必ずしも合致したりサイクル方法とはいえない。さらに第2表³⁾に示すようにメタノール分解法（気相および液相）およびエチレングリコール分解法の反応条件は、反応時間が長くまた触媒の使用とその回収などが問題となり、より効率的な開発に期待が寄せられている。

これに対して、超臨界水中でPETを加水分解させれば、第3図に示す反応が進行し、テレフタル酸（TPA）とエチレングリコール（EG）がえられることが報告されている⁴⁾。この結果をもとに商業化プロセスとして成立する条件およびフローについて検討をおこなった。第4図⁵⁾は、PETの加水分解試験に使用した装置の概略図である。試料であるPETは反応器にあらかじめ仕込まれており、所定の温度・圧力に到達した超臨界水を反応器に流通させることにより、反応を開始させた。生成物の回収は、非水溶性のTPAなどは固形成分として高圧回収器で、また水溶性成分は水とともに出口のサンプル瓶に回収される。

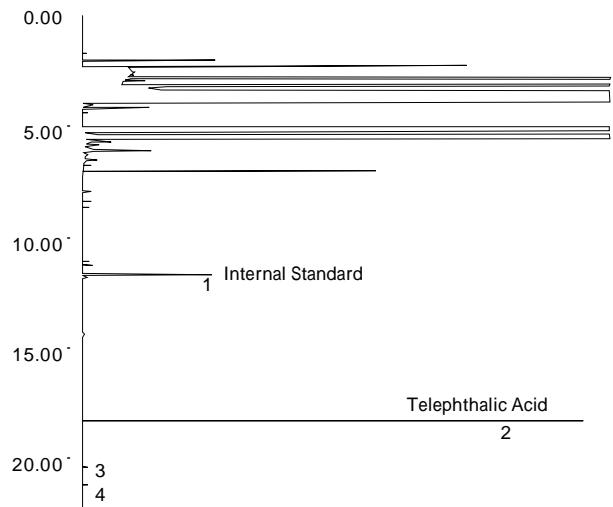
第5図⁵⁾は、反応時間を30分に固定し、生成物であるTPAとEGの回収率と反応温度の関係を示したものである。この結果より、TPAの回収率は反応温度の上昇にともないほぼ100%となることが確認された。いっぽう、EGの回収率はTPAにくらべ低くなっているが、分解により生成されたEGが二次反応により副生成物に変化したものであり、反応時間および反応温度を最適化することにより改善されると考えられる。また第6図



第4図 実験装置概略
Fig. 4 Schematic flow diagram of experimental apparatus



第5図 TPA, EG の回収率と温度の関係
Fig. 5 Relation between recovery ratio of TPA and EG and temperature



第6図 固形成分のクロマトグラム
Fig. 6 Chromatogram of solid component

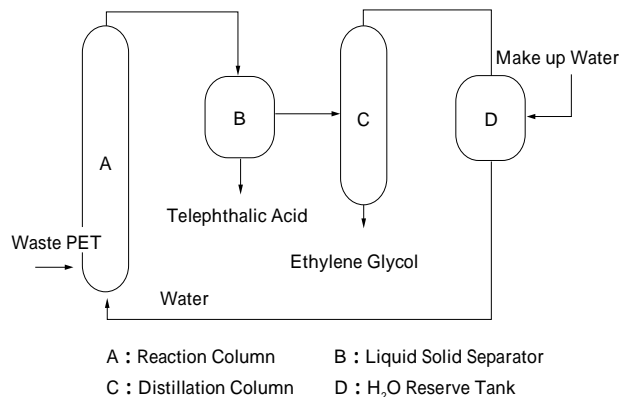
には、固形成分のガスクロマトグラムを示したが、他の成分は殆ど見られずきわめて純度の高いTPA（約99wt%）が回収されていることがわかる。

以上の結果に基づき、超臨界水によるPETのモノマー化プロセスの概念フローを第7図に示した。プロセスは、廃PETと超臨界水によりTPAおよびEGを生成する反応工程と、製品TPAとして回収する脱水工程と、EGと水を分解する蒸留工程から構成される。

本プロセスをもとに一次レベルの経済性評価を実施したところ、処理量による違いはあるものの、処理費はテレフタル酸の流通価格よりもきわめて安価となることが確認された。

2.2 ポリウレタンのモノマー化

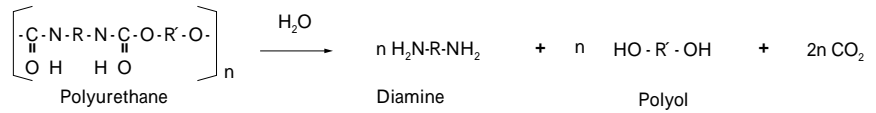
ポリウレタンは、ジイソシアネートとポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールなどの反応により製造される。その用途は自動車のバンパやシート、冷蔵庫の断熱材、接着剤など非常に多岐にわたる。現在商業化されているポリウレタンのモノマー化技術は、グリコール分解によりポリオールを回収する方法である。しかしながら、ポリウレタンをすべてポリオールとして再利用するのは、原料の供給バランスからも理想的とはい



第7図 超臨界水による廃PETのケミカルリサイクルプロセス概念図
Fig. 7 Schematic flow diagram of supercritical water process for waste PET

ず、反応時間（3~5h）が長くまた触媒を必要とすることから、必ずしも最適なりサイクルプロセスとはいえない。また、そのほかには、アミン分解法やアルカリ加水分解法があるが、工程の複雑化や経済性に問題がありいまだ実用化されていない。したがって、ポリウレタンを

第8図 ポリウレタンの加水分解反応
Fig. 8 Hydrolysis of polyurethane



原料であるジイソシアネートとポリオールにモノマー化させる技術の開発が期待されている。

これに対し超臨界水中で加水分解をおこなった場合には、第8図に示すような反応によりジアミンとポリオールが回収できることが予想される。ジアミンは、ジイソシアネート合成プロセス中で発生する物質であり、このラインに返すことにより再度ジイソシアネートとして利用できる。

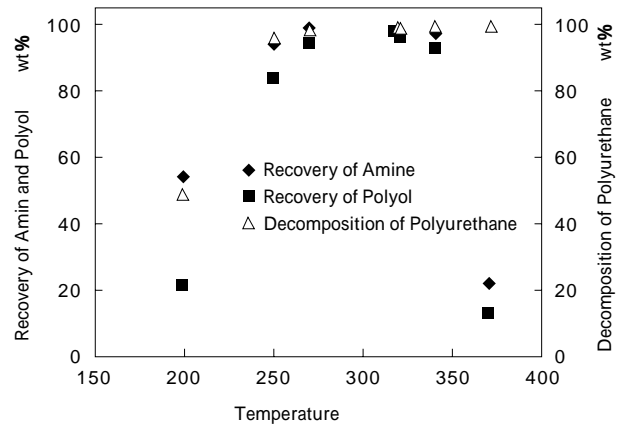
第9図に超臨界水によりウレタンフォーム（ポリウレタンの発泡体）を加水分解した結果を示す。図より、ウレタンフォームは250℃付近でほぼ完全に分解され、また、ジアミンおよびポリオールは270～320℃の範囲でほぼ完全に回収されていることがわかる。

これらの結果にもとづき、ポリウレタンの超臨界水によるケミカルリサイクルプロセスの概念フローを第10図に示す。プロセスは、ポリウレタンと超臨界水によりジアミンとポリオールを生成する反応工程と、生成物と水を分離する脱水工程と、ジアミンとポリオールを精製する蒸留工程から構成される。

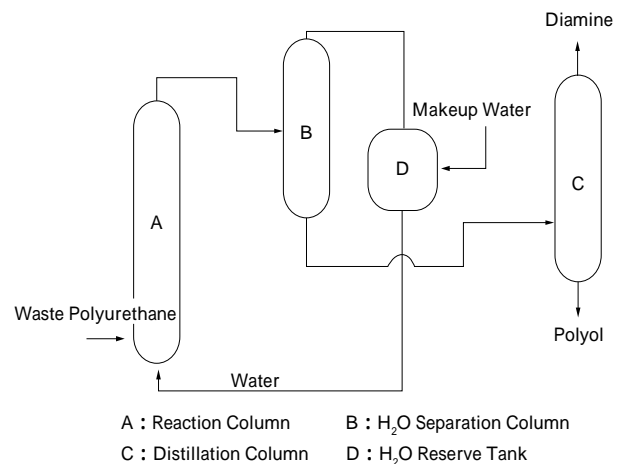
3. その他の物質への応用

一般にエーテル結合、エステル結合、酸アミド結合などを有する化合物は、酸触媒などをもちいると容易に加水分解する。超臨界水を使用する場合は、冒頭にも記述したとおり、イオン積の増加により水そのものが酸触媒として働くことになる。したがって、超臨界水を分解反応溶媒としてもちいれば、上述した結合基などをもつ脱水縮合性ポリマーは触媒を添加することなく高速に分解することが期待される。いっぽう、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの付加重合性ポリマーに対しても、超臨界水雰囲気下（ラジカル反応場）ではアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下の熱分解よりもチャーの生成が抑制されるなどの報告⁶⁾もあり、油化技術としても期待される。したがって、分別されていないシュレッダーダストにおいても、段階的な条件変更をおこなうことでリサイクル処理が可能であると考えられる。

むすび=環境問題となっている廃プラスチックを対象として、ケミカルリサイクル方法の一つの手法である超臨界水によるモノマー化技術について述べた。PETおよびポリウレタンに対して既存リサイクル技術と比較をおこなったが、超臨界水による処理技術は、反応時間が短い、触媒が不要、などの優位性があることが確認された。また、概略フローにもとづきPETボトルに対して一次レベルの経済性評価を実施した結果、処理量による変動はあるものの、プロセスとして十分に成立することが確認された。将来的には、シュレッダーダストのよ



第9図 反応温度と分解率/生成物回収率の関係
Fig. 9 Relation between reaction temperature and conversion/recovery ratio



第10図 超臨界水による廃ポリウレタンのケミカルリサイクルプロセス概念図
Fig. 10 Schematic flow diagram of supercritical water process for waste polyurethane

うに分別されていない廃プラスチックを対象とすべく、基礎研究によるデータの蓄積を図るとともに詳細な経済性の検討をおこない、プロセスの最適化を実施していく予定である。最後に、ポリウレタンの実験をおこなうにあたり試料の提供および分析をおこなって頂いた武田薬品株式会社に感謝する次第である。

参考文献

- 1) 糟谷敏秀ほか：廃プラスチックサーマル&ケミカル・リサイクルリング, (1994), p.1.
- 2) Franck, E. U. : Pure Appl. Chem., Vol.24 (1970), p.13.
- 3) S. Ramayya et al. : FUEL, Vol.66 (1987), p.1364.
- 4) 阿尻雅文：高分子, Vol. (1994), p.571.
- 5) 長瀬佳之ほか：化学工学会第28回秋季大会, G202(1995), p.72.
- 6) 町田勝彦ほか：化学工学会第59年会, R207(1994), p.139.