

廃 FRP の環境負荷を低減する亜臨界水分解リサイクル技術の開発

ICEET - 門真研究室 (松下電工株)

主任研究員 中川尚治

研究員 卜部豊之 前川哲也 日高 優

瀬戸和夫 村上善明 宮崎敏博 吹拳昌宏

富内慎一 泉谷卓見 岡健司 去来川光男

奥本佐登志 下影卓二 吉村毅 才本雅子

山下留美 勝山美紗

開発期間 2002 ~ 2004 年度

要 約

平成 15 年度は低温亜臨界水分解というコンセプトを考案し、グリコール、有機酸のモノマー化率、84%、24%を達成した。亜臨界水分解後の水溶液からの無機物、グリコール、有機酸、スチレンフマレートの分離回収プロセスも検討し、スチレンフマレートは樹脂全体の 70%の重量比で回収できた。その結果、樹脂全体の再原料化率としては初年度の 20%から 81%へと大幅に向上させられ、熱硬化性樹脂としては従来にない再原料化率を達成できた。装置化検討としては亜臨界水分解 / 無機物分離プロセスについてベンチスケール実証実験を行った。再生品の再利用検討については回収されたグリコール、有機酸モノマーからの樹脂化に成功した。また回収された無機物の再利用の可能性も見極めることができた。

1 . 技術開発の目標

FRP (繊維強化プラスチック) は軽量で高強度なため幅広く使われているが、リサイクルの困難さからそのほとんどが埋め立てられているのが現状である。将来、廃 FRP が引き起こすと想定される環境負荷を低減するために、FRP の熱硬化性樹脂を亜臨界水分解により再原料化し、得られた再生樹脂成分、無機物を用いて再度、FRP 成型する水平リサイクル技術を確認することが本技術開発の目標である。

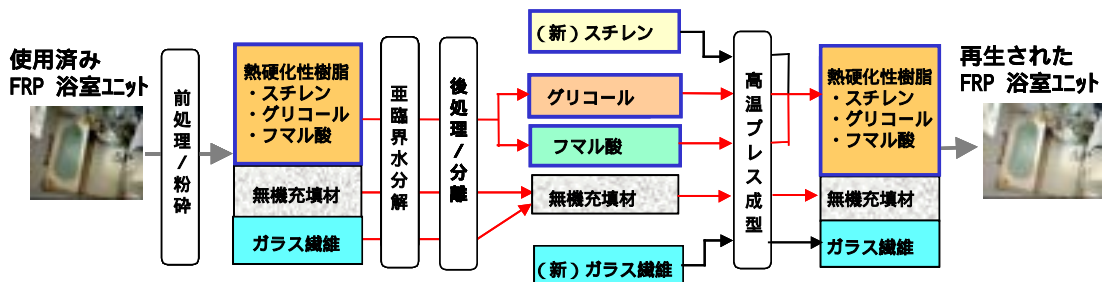


図 1 亜臨界水分解による FRP の水平リサイクル技術の概念図

平成 15 年度の目標は亜臨界水分解プロセスの触媒、反応条件を最適化してグリコール、有機酸のモノマー化率：80%、21%を達成することである。それを分離、回収し、最終的な回収率 (再原料化率) 目標としては、無機物：95%、グリコール：70%、有機酸：15%であり、

樹脂全体としては80%である。装置化検討の目標としては最終年度に予定していたベンチスケール実証実験を、1年前倒しで行うこととした。回収したグリコール、有機酸モノマーからの樹脂化の目標としては市販の不飽和ポリエステル（UP）樹脂の重量平均分子量が4,000～4,500程度なので、目標を4,000以上とした。回収した無機物の再利用の可能性検討については新品の無機充填剤と同等の強度にできるかどうかを見極めることとした。

2. 平成14年度実施内容及び結果

(1) 亜臨界水分解プロセス：触媒、反応条件の最適化検討

平成14年度は反応温度、300以上のFRPの亜臨界水分解反応において、難水溶性のアルカリ、特にCaCO₃が原料モノマー化率を向上させることを見出し、グリコール、有機酸のモノマー化率、60%、23%（330、40分）を達成した。しかし、樹脂全体の再原料化率としては20%に過ぎなかった。

そこで樹脂の再原料化率を向上させるために反応メカニズムの解明を行なった。高温（360、20分）の亜臨界水分解の場合、水可溶成分中には原料から変性したと見られる成分がいくつか見られ、溶剤可溶成分中には多種多様なスチレン誘導体が見られた。これらの結果からスチレン鎖が熱分解し、発生したラジカルがグリコール、有機酸モノマーをも分解し、樹脂全体の再原料化率を低くしていることが示唆される。そこで、スチレン鎖の熱分解を抑制して、加水分解を主反応とする低温亜臨界水分解というコンセプトを考案した。（図2）

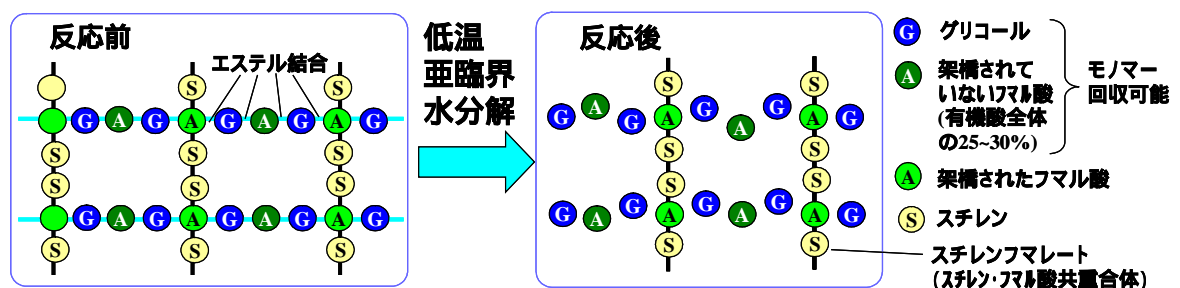


図2 低温亜臨界水分解のコンセプト

FRPのスチレン鎖は230以上で熱分解が始まるという知見から230、4時間で実験を行った結果、反応後の物質に溶剤可溶成分は一切なくなり、全てが水可溶成分となった。その水可溶成分を分析すると原料のピークのみで原料から変性した成分も全くみられなくなった。色も高温の場合は黒かったが、低温にすると透明に近くなった。

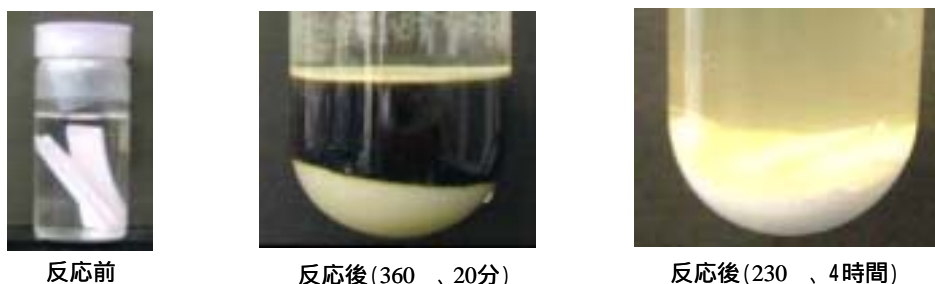


写真1 亜臨界水分解反応前後

低温亜臨界水分解のコンセプトが検証されたので、触媒、反応条件について検討した。まず触媒の最適化を行ない、KOHが最適であることがわかった。(図3)反応条件を最適化した結果、グリコール：84%、有機酸：24%のモノマー化率を達成した。

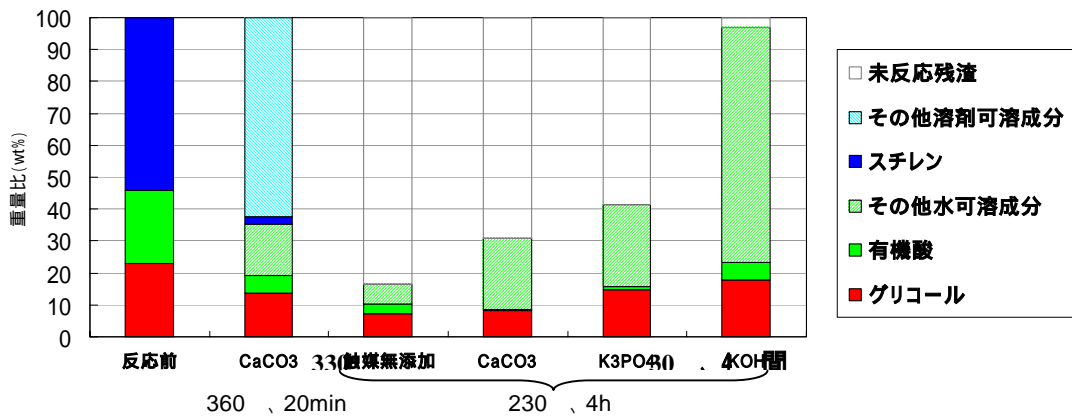


図3 触媒最適化

次に水可溶成分中から回収された物質を180℃加熱した後、FT-IR分析、NMR分析を行った。図4-1のFT-IRスペクトルで無水物のC=O伸縮振動バンドが観測され、フマル酸由来のカルボキシル基の存在が確認できた。図4-2の¹³C-NMRスペクトルのピーク比からスチレンとフマル酸のモル比はおよそ2.2:1であることがわかった。図4-3の2次元NMRスペクトルからスチレンとフマル酸が直接結合していることが確認できた。またGPC分析から重量平均分子量は約60,000であった。

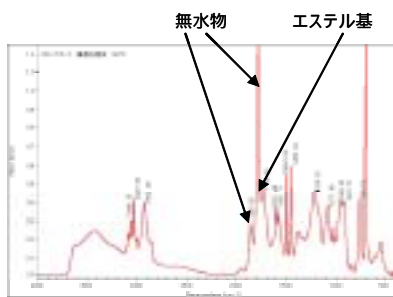


図4-1 FT-IR スペクトル

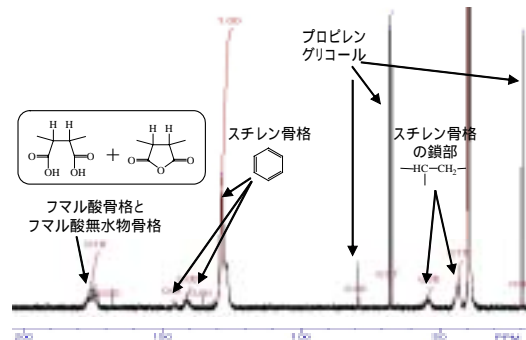


図4-2 ¹³C-NMR スペクトル

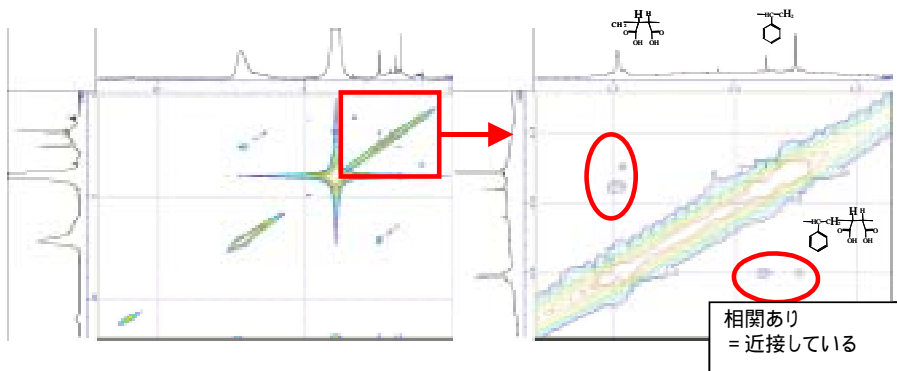


図4-3 2次元 NMR スペクトル

以上の解析結果から回収された物質がスチレンフマレートで、それが再利用可能な構造であることが確認でき、図5に示すような構造式であることがわかった。

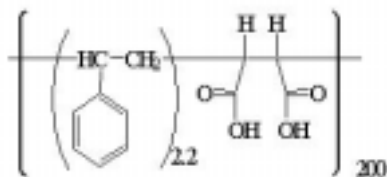


図5 回収されたスチレンフマレートの構造式

(2) 分離プロセスの検討

亜臨界水分解反応後の水溶液中には無機物、グリコール、有機酸、スチレンフマレートが存在する。それらの分離プロセスを検討した結果を図6に示す。亜臨界水分解反応後にまず無機物をフィルター分離する。その濾液の中に樹脂成分が含まれているが、その中からスチレンフマレートを分離する。残った水溶液を濃縮して回収UP成分としてグリコール、フマル酸を得た。最終的なUP成分の分離回収率はグリコール：60%、フマル酸：0.5%であった。残念ながら目標は達成できなかったが、濃縮前の段階ではグリコール：81%、フマル酸：16%、存在しているので今後、分離プロセスを最適化していけば目標を達成できると考えている。ただスチレンフマレートは重量比で樹脂全体の70%も回収することができたので、UP成分と合わせると樹脂全体としては81%の再原料化率を達成することができた。熱硬化性樹脂はFRPに限らず、一般的に従来「再原料化できない」というのが常識で、現状ではほとんどが埋立てか、焼却されている。熱硬化性樹脂の再原料化率：81%というのは従来の常識を覆すものであり、これをきっかけとして今後、熱硬化性樹脂のマテリアル・リサイクルへの道筋が開かれていくことが期待される。

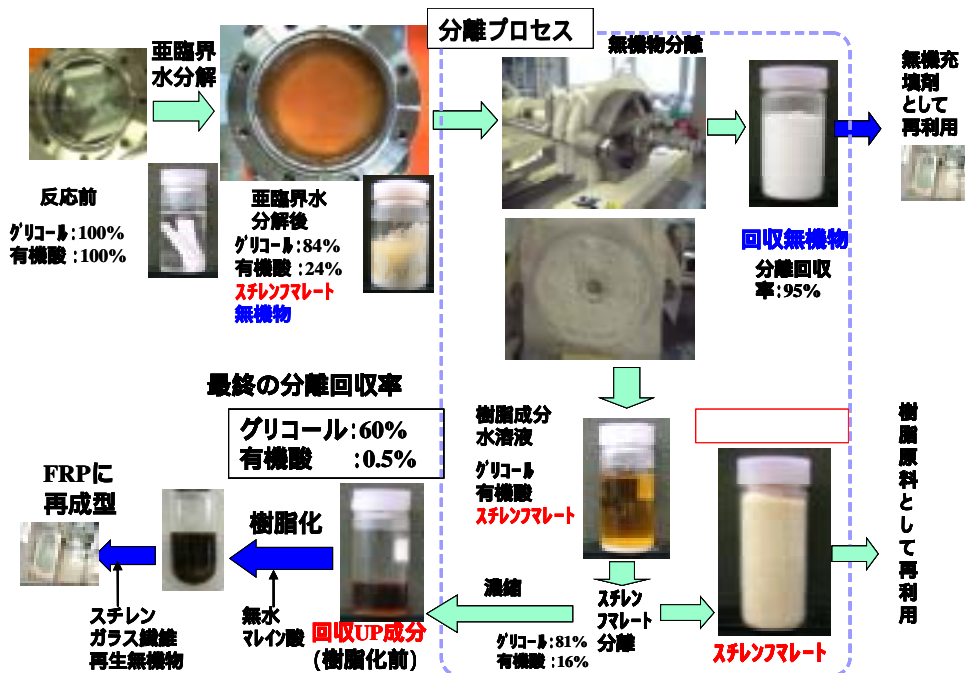


図6 分離プロセス

(3) ベンチスケール実証実験

技術開発を計画以上に早く進展させられたため、当初、最終年度に予定していたベンチスケール実証実験を1年、前倒して平成15年度に行った。亜臨界水分解プロセスについては反応管(25cc)レベルから反応釜(4L)レベルへの約160倍のスケールアップを行い、反応管と反応率、モノマー化率とも同等の性能であることを確認することができた。得られた反応後水溶液からの無機物分離プロセスについても検証実験を行い、目標の回収率:95%を達成できた。写真2に実験装置を示す。

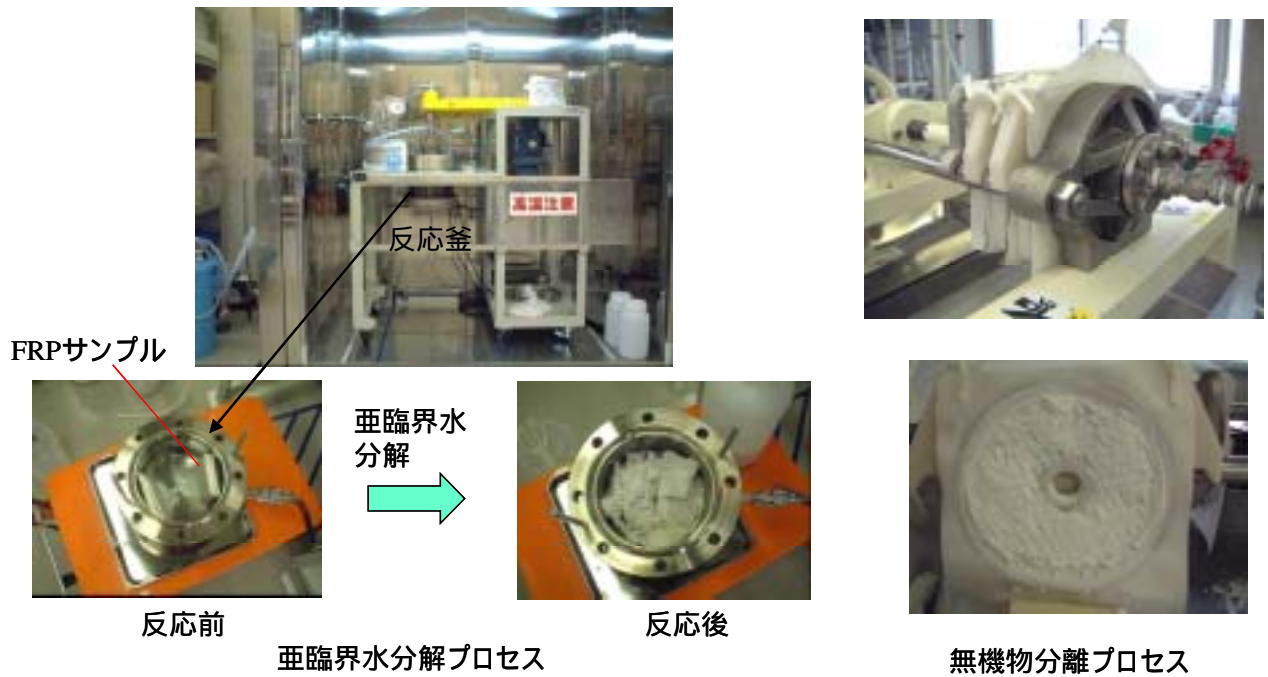


写真2 ベンチスケール実証実験

(4) 回収不飽和ポリエステル(UP)成分からの樹脂化の検討

分離回収されたUP樹脂成分に無水マレイン酸を加えて、樹脂化することに成功した。(写真3)重量平均分子量も目標値の4,000以上を達成することができた。ただ着色が課題である。

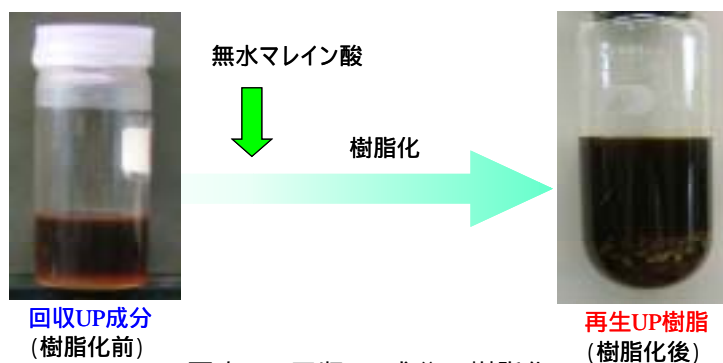


写真3 回収UP成分の樹脂化

(5) 無機物の再利用の可能性検討

回収無機物を無機充填剤としてFRP成型し、新品の無機充填剤を用いた場合と強度を比較した結果を図7に示す。図7から明らかなように曲げ強さ、曲げ弾性率

は同等以上の強度が得られた。アイゾット衝撃強度は新品に比べて 15%低いものの成型プロセスの最適化、新品無機充填剤との配合により、十分改善できる範囲である。以上のように目標として設定した新品の無機充填剤と同等の強度にできる可能性を見極めることができた。

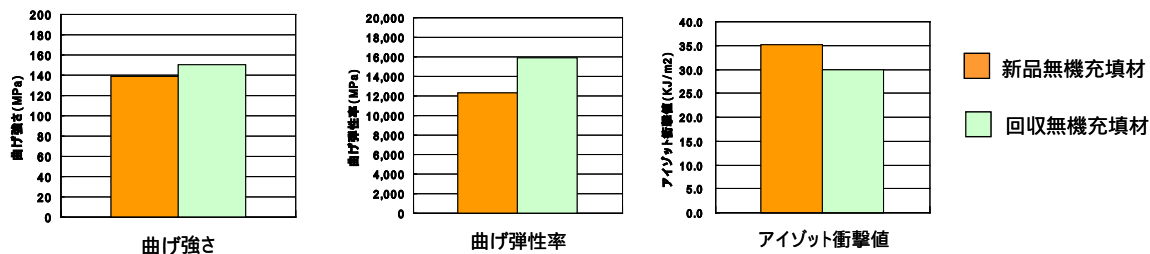


図 7 回収無機物と新品無機物の強度の比較

3 . 今後の予定

平成 16 年度は平成 15 年度までの成果を踏まえ、パイロット実証実験装置を設計・製作し、実証実験を行う。分離プロセスについては最適化を行い、UP 成分（グリコール、有機酸）の回収率の向上を図る。回収された UP 成分からの樹脂化に関しては着色対策の検討を行う。成型プロセスを最適化し、最終的にはパイロット実証実験で得られた回収樹脂、無機物を用いて成型実証実験を行う。