

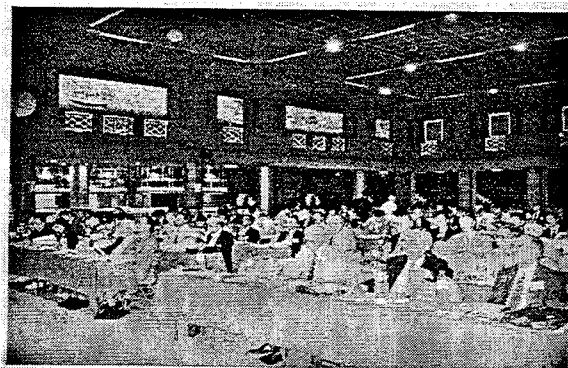
第2回国際プラスチック化学リサイクルシンポジウムの概要

産業技術総合研究所 加茂 徹

1. はじめに

第2回国際プラスチック化学リサイクルシンポジウムは、2002年9月8日から11日までの4日間、ベルギーの首都ブリュッセルから列車で約1時間の距離にある北海に面した小都市オステンドで開催された。当国際学会は、日本プラスチック化学リサイクル研究会（奥協会長）が1999年に仙台で第1回目の国際シンポジウムを主催したのが最初で、今回は2回目に当たり、ベルギーのVrije大学のBuekens教授が委員長となって開催された。シンポジウムでは、初めに日本およびEUでのプラスチックリサイクル全体に関する概要説明が行われた後、熱分解、触媒分解、ガス化、液相中での分解、自動車シュレッダーダスト、廃電子電気機器、脱ハロゲン、基礎研究、マテリアルリサイクルおよび政策の10つのテーマについて、6件の招待講演、34件の口頭発表、41件のポスター発表が行われた。

概要説明で Mayne (APME; 欧州プラスチック工業会) は、1990年代半ば頃、ポリオレフィンのナフサ原料化(BASF, BP)やガス化(テキサコ)等のケミカルリサイクルがEU内で盛んに研究されたが、現在ではマテリアルリサイクルとエネルギー回収に研究の重点が移りつつある経緯を説明した。しかし現時点でもドイツでリサイクルされた廃プラスチックの35%がガス化によるメタノール合成 (Schwarze Pumpe) や高炉還元で処理されており、ケミカルリサイクルは重要な廃プラスチックの処理方法の一つであり、プラスチックを将来も使い続けていくためには、マテリアルリサイクル、ケミカルリサイクルおよび熱回収の技術開発が不可欠であることを強調した。日本ではケミカルリサイクルされる廃プラスチックは全体の1%以下に過ぎなかったが、容器包装リサイクル法の施行後、処理量は急速に増加している。Caevel ら(RDC-環境)は、廃プラスチックのリサイクルでは、回収、分別、運搬および地方の特徴の影響が大きく、種々の回収方法を設定したいくつかのシナリオを作り、各シナリオに対



するコストと便益を考慮して判断していかなければならないと指摘した。また、草川 (高分子環境情報研究所) は、容器包装リサイクル法、家電リサイクル法、自動車リサイクル法等、最近の日本におけるリサイクル関連法の整備状況について報告した。

2. 熱分解

廃プラスチックの熱分解では、目的とする生成物の収率や選択性を高めることが重要であり、熱分解反応に対する温度、滞留時間、反応場の雰囲気等の影響を検討した研究が多数報告された。プラスチックを300℃~440℃程度の比較的低温域で熱分解した場合、反応は一般に液相中で進行し、分解反応速度定数は各プラスチックの構造によって大きく異なることが知られている。招待講演で Bockhorn (Karlsruhe 大学) らは、PVC、ポリスチレン、ポリアミド6およびポリエチレンからなる混合プラスチックをステップ状に加熱した場合の各プラスチックの反応挙動を示した (図1参照)。各プラスチックの分解温度がそれぞれ異なることを利用し、プラスチックの混合物をステップ状に加熱することによって個々のプラスチックを逐次的に分解・回収することにより、生成物の選択性を高めることが可能であることが示唆された。また、辻 (北海道大学) らは、熱分解生成物中のモノマーや特定の成分をスルホランで抽出する手法を提案した。ポリ塩化ビニルを含む混合プラスチックの処理では、初めにポリ塩化ビニルから腐食性に富む塩化水素が発生し、次いで有害な有機塩素化合物が生成するため、

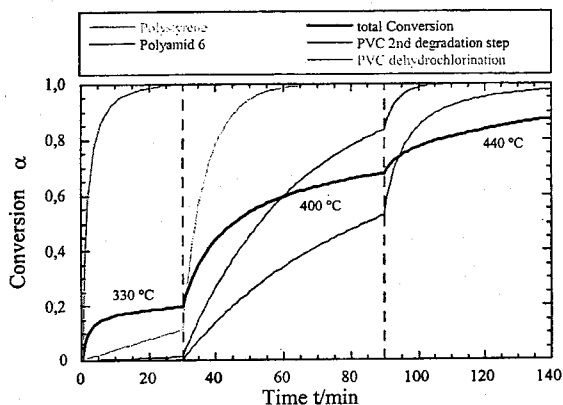


図1ステップ加熱法による混合プラスチックの反応挙動

塩化水素の除去および生成物中の残留塩素の低減化は重要な課題である。同様な有害生成物の発生および除去の問題は、流動層炉を用いたポリアミドやポリウレタンの分解において Kaminsky (Hamburg 大学) らも指摘した。

日本鉄鋼連盟は、自主的なアクション・プランとして2010年までに1990年を基準として10%のエネルギー削減を図ることを提案している。さらに年間約100万トンの廃プラスチックを製鉄用高炉で使用することにより、1.5%のエネルギー削減を図ることを計画している。加藤(新日本製鉄)らは、石炭から鉄鉱用コークスを製造する際に約1%の廃プラスチックを加えてもコークスの性状に顕著な劣化は認められず、廃プラスチックから分解ガス(40%)、タール(40%)、固体炭素(20%)が生成されることを示した。また山田(NKK)らは、PVCを脱塩化水素させ、PVCを高炉還元剤に転換する実証炉(5000トン/年)の運転の概要を紹介した。このプロセスでは、回収された塩化水素はJISを満足し、鋼板の酸洗いに利用することが可能である。容器包装リサイクル法で回収された廃プラスチック(2001年度)は、コークス炉化学原材料化(43%)および高炉還元(36%)で主に処理されており、高炉を用いた廃プラスチック処理は、最も重要なケミカルリサイクル技術の一つと言える。

Fontana(Brussel 大学)は、各運転条件下における熱分解炉あるいはガス化炉に対して質量収支およびエネルギー収支を検討し、混合プラスチックの組成による反応挙動の違いを予測・解析する手法を提案した。この手法は実験室規模では検証されており、一般工場の熱プロセスの最適化にも適応可能である。

3. 触媒分解

触媒を用いた場合、通常の熱分解に比べて反応温度を低く抑えることが可能であり、生成物の組成を制御することが容易である。Blazso (Hungary 科学院) は、廃プラスチックの分解に対し、酸性度が低い触媒の活性は低く、強酸性の活性サイトを高密度に持つ触媒が有効であるが、一方、酸性度が強くても触媒のポアサイズが大きい場合には触媒活性が急速に低下することを指摘した。本シンポジウムではその他に、エチレン・ビニル酢酸コポリマーを含むポリオレフィンの分解、安価なFCC廃触媒、酸化チタン、赤泥等を利用した研究、プラスチックとアラビア原油の重質残渣や真空ガスオイルとの共分解等の研究が報告され、特に触媒の活性、選択性、安定性に関心が集まった。

4. ガス化

流動層炉は汎用性が高く、金属等を還元状態で回収できるので、自動車シュレッダーダスト、廃プラスチック、下水汚泥、廃油等を処理することができる。Selinger(荏原製作所)は、流動層炉と燃焼炉と組み合わせて自動車シュレッダーダストからエネルギーを回収するプラント(青森市)や、流動層炉とテキサコ法を基本とする宇部興産の噴流床ガス化技術と組み合わせ、廃プラスチックからアンモニア生成のための原料ガスを製造している加圧式2段ガス化プロセス(宇部市)の概要を説明した。また、山本(住友金属)は、熔融炉を用いた廃プラスチックのガス化に関する研究を紹介した。

ガス化プロセスは一般に処理量が多く、また後段に生成ガスを利用する発電施設や化学産業を必要とするため、大規模処理に適した手法である。Van Kasteren(Eindhoven 大学)は、廃プラスチックを合成ガスに分解した後、発酵技術を駆使してエタノールや酢酸へ転換することにより、小規模なガス化プロセスでも成立する可能性を示し注目を集めた。石炭を高圧の水素雰囲気下で急速に熱分解し、石炭から発熱量の高いメタンに直接転換させる水添ガス化技術は、日本のニューサンシャイン計画において開発が進められてきた。安田(産業技術総合研究所)らは、水添ガ

ス化にポリエチレンを加え、廃棄物を処理すると同時にメタンの収率をさらに向上させる野心的試みを紹介した。

5. 液相中での分解

水や有機溶媒中で高分子化合物を熱分解させる加水分解法やソルボリシス法は、溶媒の誘電率や溶媒分子と基質との相互作用を利用するため、通常の熱分解とは全くことなる反応が期待でき、特に縮重合系ポリマーの分解に有効である。ポリエチレンテレフタレート(PET)の分解では、アルカリ分解、メタノール分解、グリコール分解等多くの反応が知られているが、従来の手法では生成したモノマーから不純物を除去することが困難であった。最近、日本では帝人とアイエス社がそれぞれ新しいプロセスを開発し、実用化プラントの運転を目指している。稲田(アイエス社)は、PETを高純度のテレフタル酸ビスヒドロキシエチル(BHET)に分解させるアイエスプロセスの概要を説明し、実用化への見通しを報告した。また奥(京都工芸繊維大学)らは、ポリカーボネートを60°C~90°Cの穏和な条件下でビスフェノールAに転換させる先端的な研究を紹介した。亜臨界および超臨界水中では、誘電率、拡散定数、溶媒密度等を反応条件によって大きく変化させることができる。本シンポジウムでは、ポリエステル、ポリカーボネート、フェノール樹脂等の分解に関する研究が報告された。

6. 自動車シュレッダーダスト

使用済み自動車から排出される廃棄物の処理は、EUにおいて最優先の課題である。使用済み自動車から再利用できる部品を取り除き、重量割合で約75%含まれる鉄分を分離回収した後の残渣が自動車シュレッダーダストとなる。Wittstock(BASF)は、自動車シュレッダーダストの処理方法として、マテリアルリサイクルよりはむしろ大規模な高炉還元あるいはガス化の方が最終的な環境負荷は少ないと報告した。また、Schaper(Audi)は、自動車の軽量化が最も優れた環境負荷低減の方法の一つであり、マテリアルリサイクルのリサイクル率を重量比で表示することはむしろ軽量化の妨げになることを指摘した。さらに、ケミカル

リサイクルは自動車の軽量化に有利であり、ケミカルリサイクルを自動車のリサイクル法の一つとして積極的に取り入れるべきであると主張した。

7. 廃電子電気機器

電子電気機器に使用されているプラスチック量は増加しており、若干時間的ずれはあるが廃棄されるプラスチック量も増加している。電子電気機器には、金属やガラスの無機材料と熱可塑性樹脂や熱硬化樹脂等の有機材料が使用されているが、これまでは主に無機材料のみが分離・回収されてきた。しかし現在、EUや日本で検討されている高いリサイクル率を達成するには、プラスチック等の有機材料の回収・再利用が不可欠である。佐藤(産業技術総合研究所)らは、これまで不可能と考えられてきた熱硬化性樹脂をモノマー還元あるいは可溶化することに成功しており、携帯電話からの金属やハロゲン化合物の分離・回収を提案している。また多賀谷(山形大学)らは、モデル化合物を用いて亜臨界および超臨界水中での分解反応を検討し、佐藤(ソニー)らは磁気テープから磁性材料の回収を試みた。

8. 脱ハロゲン

電子電気機器のプラスチックには、過熱による発火を防ぐためにハロゲン化させたプラスチックやハロゲン系難燃剤が添加されている。また、都市ゴミや自動車シュレッダーダストにも同様にハロゲン化合物が混入されており、廃棄物処理では脱ハロゲン化技術が極めて重要である。吉岡(東北大学)らは、プリント基板を昇温加熱すると反応温度の上昇に伴い臭素系難燃剤に由来する種々の有機臭素化合物が生成することを見出した。また、難燃化されたエポキシ基板を有機溶媒中アルカリ金属共存下で加熱するとエポキシ樹脂や難燃剤が可溶化され、ガラス繊維や金属が容易に分離回収された。臭素系難燃剤には多くの種類があるが、現在、最も多く製造・使用されているテトラプロモビスフェノールA(TBBA)を対象に、熱分解あるいは有機溶媒中での反応挙動が報告された。阪田(岡山大学)らは、鉄・カルシウム触媒が脱ハロゲン化反応を促進することを見いだした。また、脱ハロゲ

ン化反応は、水素供与性溶媒中や強アルカリ水溶液中で促進されることが報告された。クロロシクロヘキサンの脱塩素化では鉄系触媒が有効であり、ガス生成物から塩化水素や臭化水素を除去するにはカルシウム一亜鉛が有効であることが報告された。また、アンチモン共存下では臭化アンチモンが生成されるため、臭化水素の生成量は抑制されることが紹介された。

廃棄物から臭素を回収して再使用する臭素リサイクルに関する研究は、欧州臭素化難燃剤工業パネル (EBFRIP) が臭素科学環境フォーラム (BSEF) の協力を得て実施されている。Tanghe (欧州死海臭素グループ) らは、電気・電気機器に使用されているプラスチックを高温ガス化した場合、水酸化ナトリウム水溶液を用いたスクラバーで臭化水素が十分回収できることを報告した。

9. 基礎研究

ポリエチレンの熱分解において、反応プロセスが平衡に達するまでの時間経過を、流動層炉型の熱分解反応器を用いて観測し、計算値と詳細に検討した研究が報告された。また、プラスチックの熱分解に連続分布速度論を適用し、生成物の分子量分布の時間変化から動力学モデルが提案された。

10. マテリアルリサイクル

マテリアルリサイクルは、リサイクルすることによる環境負荷が最も小さいが、一般的に製品の品質が低く、カスケード的な利用方法になる場合が多い。EUでは、現在、ケミカルリサイクルよりもマテリアルリサイクルや熱回収の方が重要視されており、本シンポジウムでは9件の研究が報告された。Leitner (Solvay 社) は、Solvay 社によって開発されたビニループプロセスを紹介した (図2参照)。このプロセスでは、PVCをいったん有機溶媒に溶解し、不純物を除去した後、溶媒を乾燥させて樹脂を回収する。1998年にパイロットプラントの運転が開始され、2002年初めから10000トン/年の規模で実用プロセスが稼働している。マテリアルリサイクルに関して再生プラスチックの品質を向上させるため、再生低密度ポリエチレンの品質、プラスチックの劣化度の決定法、PETか

ら食品トレーへのリサイクル、化学反応を利用した処理法、複合材料化の問題等に関する研究が発表された。

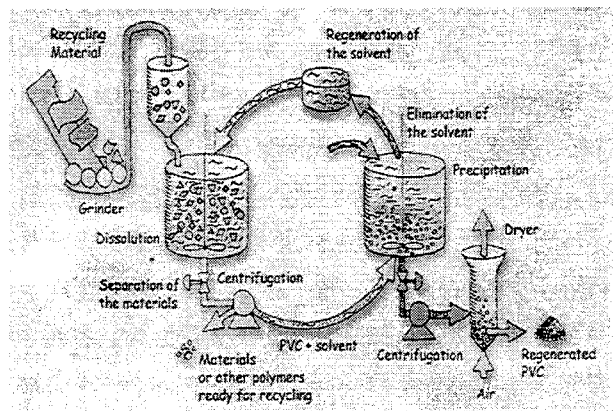


図2 ビニループプロセスの概要

11. 政策

旭 (塩ビ工業・環境協会) は、PVCのリサイクル方法としてマテリアルリサイクル、高炉還元、および塩素源としての化学原料化が重要であると指摘した。この他、生分解性プラスチックを包装材として導入した場合の社会に与える影響評価や、ドイツにおける新しいプラスチック処理への取り組み、ルーマニアやポーランドにおけるプラスチックリサイクルの現状等の研究が報告された。

12. 最後に

第1回の国際プラスチック化学リサイクルシンポジウム以来、日本では容器包装リサイクル法、資源有効利用促進法、家電リサイクル法、自動車リサイクル法等の法整備が急速に進み、またEUおよび日本では数年後により大幅なリサイクル率の引き上げが検討されている。日本で容器包装材に課される処理費用は、通常の産業廃棄物の処理費用に比べて著しく高いが、この政策のために廃プラスチック処理と言う新しい市場が形成され、油化、ガス化、高炉還元、コークス炉化学原料化、PETのモノマー還元等の技術革新が進んでいる。現在、入札制度の導入により処理費用も少しずつ低下しており、これからは各処理技術間でコストダウンの競争が激化すると予想されている。

廃プラスチックを有効利用することは、二酸化炭素の排出量の低減化にも寄与し、最終的に持続可能な発展に大きく貢献すると期待されている。