

## 第4回プラスチックフィードストックリサイクル国際会議 (4<sup>th</sup> ISFR) 報告

プラスチックリサイクル化学研究会 幹事長 吉岡敏明 (東北大学)

2007年9月16日から19日までの4日間、本研究会主催の第4回プラスチックフィードストックリサイクル国際会議 (The 4<sup>th</sup> International Symposium on Feedstock Recycling of Plastics & Other Polymeric materials (ISFR 2007)) が韓国エネルギー研究所のDr. Chung先生を実行委員長として韓国済州島で開催されました。

参加者は11ヶ国計132名 (韓国62、日本40、オーストラリア3、スペイン2、タイ2、中国2、ルーマニア2、インド1、オランダ1、ドイツ1、ベルギー1) でありました。

### 1. プラスチック化学リサイクルの研究動向

本会議は、1) フィードストックリサイクル (FR) における環境ポリシー、2) 油化、3) ガス化、4) 加溶媒分解、5) プラスチック、ゴムや高カロリー高分子材料の燃料化、6) メカニカルリサイクル、7) LCA、と7分野から構成されていますが、1会場で参加者全員が7分野で討論・議論できる立場は1999年の初回から変わることなく継続されています。

元々、フィードストックリサイクル (FR) あるいはケミカルリサイクル (CR) という定義は、化学原燃料への転換という意味が強いが、現在では、基幹産業あるいは既存化学プロセスを利用し、経済性を考慮したりリサイクル手法も考慮されています。このような観点から発表状況をみると、FRに対する考え方やそれを取り巻く社会状況を検討している研究が10件、またメカニカルな手法をFRに取り入れている研究が4件、さらにはFRに関するLCA的な考察が6件となっていることが注目されます。

表1 ISFR2007の研究発表件数

発表分野	件数
1) フィードストックリサイクル (FR) における環境ポリシー	10
2) 油化	38
3) ガス化	7
4) 加溶媒分解	21
5) プラスチック、ゴムや高カロリー高分子材料の燃料化	8
6) メカニカルリサイクル	4
7) LCA	6
合計	94

### 3. 研究・開発状況

#### 3.1 フィードストックリサイクル (FR) における環境ポリシー

この分野で紹介された発表タイトルを示します。

- Experiences and Lessons of Waste Charge System & EPR System in Korea
- Current Status of Plastics Recycling in Japan

- The Current Status of Plastics Recycling in Europe
- Technical Levels of Recycling Industries in Korea
- PET Bottle Recycling in Japan, the Latest Status and Technology
- Feedstock Recycling in Europe
- Vinyl 2010 - a Voluntary Commitment to PVC Recycling,
- Forecasting the Generation and Recycle of Plastic Waste in Jeju
- Management of Automobile Shredder Residues from End-Of-Life Vehicles in Korea
- Plastic Recycling in 4 Continents - an Overview

これらの発表の中でも、FR に対する概念として、投資コストを縮小し、且つ、経済性を確保するために既存の産業施設を積極的に使用するリサイクル手法を取り入れていることが紹介されています。この背景には、1) 不純物や汚染の問題が少ない、2) 混合プラスチックやラミネートプラスチックへの対応が可能、3) 排ガス、廃水処理に対する安全性の確保が可能、などの利点が挙げられています。多くの熱分解あるいは触媒分解プロセスは、軽質油を生成させることが可能であり、ガス化においては合成ガスの生成と専用プラント、溶鉱炉あるいは非鉄金属精錬に利用されるようになっていることが、典型例として紹介されています。この「既存の産業施設を積極的に使用する」という概念は、CR という言葉のからイメージされるものよりも、より FR の持つ意味に合致した考え方であります。

### 3.2 油化

この分野では下に示した 38 件の発表がありました。

- Feedstock Recycling from the PCB of Used Computers
- A Study on Dechlorination from Mixed Plastics Using High Speed Screw Reactor with Heat Carrier Oil
- Identification of Pyrolysis Reaction Model of Polystyrene (PS)
- Products and Emission Characterization of Multistage Pyrolysis and Oxidation Process for Sewage Sludge
- Novel Debromination Method for Flame-Retardant High Impact Polystyrene (HIPS-BR) by Ammonia Treatment
- Controlled Pyrolysis of Brominated Flame Retardant Containing High Impact
- Towards Maximizing Recycling Rate in Sapporo Waste Plastics Liquefaction Plant
- Catalytic Cracking of Waste Plastics - High Quality Oil Production from General Waste Plastics with Agitated Spent FCC Catalyst
- Recovery of Phenolic Products from Waste Polycarbonate in the Presence of MgO and CaO by Pyrolysis
- Production of Liquid Fuel from Wood Biomass Waste Containing Synthetic Polymer
- Distribution of Aromatic Products in the Catalytic Degradation of the Mixture of Polystyrene and High-Density Polyethylene Using Spent FCC Catalyst - Effect of Lapse Time of Reaction in a Semi-Batch Reactor
- Recovery of Monomers by Pyrolysis of a PMMA Copolymer and Wastes in a Fluidized Bed Reactor
- A Study on the Kind and Quantity of Originated Construction Wastes in the Housing Environment Amelioration Area
- New Reaction System for Recovery of Styrene Monomer Using Catalytic Thermal Degradation from Various Waste Polystyrenes
- Catalytic Cracking of Waste Plastics - Catalytic Performance of Spent FCC Catalyst for Polyolefins Cracking
- Pressure Effect on Thermal Degradation of Polyethylene and Its Mechanistic Consideration
- Effect of the Some Environmentally Degradable Materials on the Plastics Pyrolysis

- Thermal Behavior of Rapeseed (Spanish Broom) Fibres
- The Effect of Antimony Trioxide on the Pyrolysis of Styrenic Polymers
- Dechlorination of Poly (Vinylidene Chloride co Vinyl Chloride) Under the Presence of Metal Oxide
- Co-Pyrolysis Processing of Synthetic Polymers and Wood Biomass from Construction Materials
- Dehydrochlorination of Waste Plastics by Twin Screw Extrusion Technology
- Pyrolysis and Recycling of Polyurethane Foam in ASR by Using Vegetable Oil Solvent
- The Effect of Fe-C Catalyst on the Distribution of Carbon Number of Derived Oil from Thermal Degradation of Polymer Mixtures
- Recovery of Oils with a Low Content of Contaminants by Pyrolysis of Dried Sewage Sludge
- Pyrolysis of Polymer Over MCM Based Catalysts
- Pyrolysis Characteristics of Copper Clad Laminate (CCL) Made of Phenolic Resin
- Identification of Pyrolysis Reaction Model of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA)
- A Qualitative Model for Pyrolysis Reaction
- A Knowledge-Based Qualitative Monitoring System for Pyrolysis Reaction
- Pyrolysis of Waste Tire by Microwave Heating
- A Process Development of Continuous Pyrolysis for Liquefaction of Polymer Wastes
- Synthesis of Amorphous Silica-Alumina Catalyst from Coal Fly Ash for Pyrolysis of Waste Plastics
- Process Development of Semi-Batch Pyrolysis with Recirculation for Recovery of Light Fuel Oil from Waste Plastics
- Characterization of Liquid Products from Catalytic Pyrolysis of LDPE over Fly Ash Catalyst
- Study on the Pyrolysis of Waste Tire for Recovery of High Value Added Products
- Sulfur Compound Behavior in the Pyrolytic Process of Polymeric Substances for Sewage Sludge Treatment
- Deactivation and Regeneration of Nanocrystalline HZSM-5 in the Catalytic Cracking of Plastic Wastes
- Characteristics of Thermal Decomposition of Waste Polystyrene Plastics (Yakult Bottles)

プラスチック油化に関する研究は、1960年代より試みられており、これまでも多くのプロセスが提案され、オレフィン系のプラスチックのみを油化することは技術的にもほぼ完成されてきているようである。しかし、今尚、上述のように発表が多い理由は、混合廃棄されたプラスチック類から生成する油の品質を高めることとPVCや難燃剤からの塩素や臭素といったハロゲンの除去が大きな課題として残っていることを如実に示すものであります。

油の品質を高める有効な手法として、FCC触媒を用いる方法が多く紹介されて、焼却飛灰がシリカーアルミナ系の触媒の原料となることも報告されています。FCC触媒は固体酸触媒を用いますが、アルカリ酸触媒を用いてPCからフェノール類を選択的に生成させる研究も行われています。

脱ハロゲン化では、油化の前処理として、あるいは生成した油やその前駆物質からの脱塩素に関する発表が多く、やはりPVCからの脱塩素が大きな課題であることを物語っています。

近年では臭素系難燃剤からの脱臭素化、さらには自動車のシュレッターダスト(ASR)の問題が表面化していることから、多くの発表がありました。臭素系難燃剤の脱臭素化は、装置的な問題よりもむしろ環境配慮の観点にたった研究が主であるようです。また、ASRを対象した研究では、ウレタン成分を無視することができないため、脱ハロゲン化とともに窒素成分の分解および生成挙動についての関心が高いものの、実用レベルでのプロセス化には至っていない状況です。

### 3.3 ガス化

- A Development of Fixed Bed Gasification Process Using Mixtures of Korean Anthracite and Plastic Wastes
- A Study on the Synthesis Gas Production from Liquid Polymer Waste by Using a Bench Scale Gasifier
- Production of Hydrogen by Steam Gasification from Solid Residue Using Molten Salt Catalysts
- Analysis of Gas Flow Behavior in an Annular Fluidized Bed Reactor for PS waste Treatment
- Gasification of Waste Plastics by Steam Reforming Using a Fluidized Bed
- Gasification Characteristics of RPF in a Fixed Bed
- The Modeling of A Steam Hydrogasifier with Reformer

廃プラスチックのガス化は大きく分けて、炭化水素化と水素化あります。前者は、多くの場合は3.2の油化と重なる部分が多く、後者は水蒸気改質による合成ガス化が主となっています。今回の国際会議では、前者よりむしろ後者の合成ガス化特に水素化に関する発表が主でありました。ガス化の技術の開発は日本国内でも加圧二段ガス化など完成度の高い手法がありますが、今回の発表では、対象を廃プラスチックのみからバイオマスのガス化にまで対象範囲を広げるための触媒およびプロセス開発が主となっている点が注目されます。

### 3.4 加溶媒分解

加溶媒分解法は、古くから縮重合系プラスチックの解重合、塩素系プラスチックの脱塩素などに応用されていることはよく知られています。高品質のボトル用PETに対してはメタノリシスやグリコリシスなど、既に大きなプラントが稼働しているプロセスがあり、技術的には完成されているといってもよいでしょう。事業として厳しい状況に直面する課題は、技術的というよりむしろ回収を含めた社会システム的な背景が大きいといえます。

しかし、様々な材料・製品に対する技術課題は多く、以下の21件の発表にみられる新しい手法やプロセスが提案されています。

- A Novel Chemical Recycling Method for Waste FRPs
- Solubilization of Glass Fiber Composite Epoxy Boards by Using Various Organic Acids
- Feedstock Recycling of Polycarbonate with Supercritical CO<sub>2</sub>
- Decomposition Reactions of Plastic Model Compounds in Sub- and Supercritical Water Under Ar Atmosphere
- Development of Lignin and Lignin Model Compounds Recycling Processes Under Sub- and Supercritical Water
- Decomposition Reaction of Polymeric Materials into Their Monomers in High Temperature Water
- Chemical Recycling of Waste Thermosetting Plastics with Supercritical Fluids
- Preparation of Poly (Styrene-co-Acrylamide) from Alkaline Hydrolysis of Styrene-Acrylonitrile Copolymer
- Depolymerization of Poly (Ethylene Terephthalate) (PET) Using a Glycolysis/Methanolysis Process
- Glycolysis of Flexible Polyurethane Wastes Using Stannous Octoate as Catalyst
- Chemical Utilization of Poly Carbonate Illustrated by the Production of Bisphenol-A and Cyclic Carbonates from Carbohydrates
- Microwave-Accelerated Ultrahigh Speed Basic Hydrolysis of Waste PET: A New Convenient Chemical Recycling for Waste PET
- Solvothermal Treatment of FRP in Benzyl Alcohol to Recover Fibers and Chemicals

- Chemical Recycling of Laminate Films Composed of Polyamide and Polyethylene with Subcritical Water
- PEG Catalyzed Heterogeneous Dehydrochlorination of Poly (vinyl chloride)
- Recycling Extruded Polystyrene by Dissolution with Suitable Solvents
- Use of Ionic Liquid for Depolymerization of Polyamides
- Recycle Use of Depolymerized Product of Waste FRP
- Advanced Dechlorination of Poly (Vinyl chloride) and Its Chemical Modification by Nucleophilic Substitution
- The Dechlorination in NaOH/Ethylene Glycol of Soft Polyvinyl Chloride by the Microwave Heating
- Depolymerization of PC Waste Using a Glycolysis/Methanolysis

上記の発表内容をみると、PET よりも、熱硬化性のフェノール樹脂、PC やポリアミドを対象としている研究が多いことが注目されます。特に、FRP のリサイクルについては、有機溶媒を使った化学処理による炭素繊維やガラス繊維との分別回収と再生品化等、研究対象の傾向が複合化材料へ移行しつつあることが分かります。また、PVC の脱塩素については、徹底的に脱塩素する手法や、塩素の一部を他の官能基と置換させることで新たな機能を付与する研究も取組まれています。

加溶媒分解は基本的にはイオン反応で進むが、速度を上げるためにはある程度の温度が必要であります。超臨界や亜臨界分解はその典型例ですが、最近では、熱伝導性の小さいプラスチックにマイクロ波を照射することにより分子振動を活性化させ、反応性を高めることを目的としてマイクロ波を用い、PET の解重合やPVC の脱塩素を行う研究も近年の特徴でしょう。

### 3.5 プラスチック、ゴムや高カロリー高分子材料の燃料化

- Material Classification of Automobile Shredder Residue and Its Application to RDF
- Operation of the System for Waste Plastics Recycling and Development of the Solidifying Machine for Soft Waste Plastics
- Dehydrochlorination Behavior of PVC and Utilization of Carbon Residue: Effect of Plasticizer and Inorganic Filler
- New Biomass Material of Which Principal Ingredient Is Woods and Plastics
- The Effect of Metal Species on Thermochemical Conversion of Woody Biomass at High Temperature
- Pyrolysis of Biomass Over Waste Catalyst
- Dechlorination Characteristics of Automobile Shredder Residues by Thermal Cracking
- The Lignin Effect of Rheological and Thermal Properties of a Plastic Mixture

この分野は、バイオマスも含めた高分子材料の高カロリー化や脱塩素処理に主眼が置かれています。最終的な目的は、高カロリー燃料として利用することでありますが、油化やガス化と同様に、塩素混入により装置的、環境的問題への対応として脱塩素化が不可欠であります。また、バイオマスも対象とすると、リグニン成分をどのようにエネルギー化していくかが今後の課題となっています。

### 3.6 メカニカルリサイクル

- Versatile Usage of Post-Consumed Plastic
- Mechanochemical Dechlorination of PVC and Oyster-Shell Wastes
- Development of Flame Retardant Materials Utilizing Recycled Polypropylene and Inorganic Waste

- Composites from Fly Ash-1: Fly Ash Reinforced Polypropylene Composites: Morphology, Physico-Mechanical, Magnetic and Electrical Properties

今回の会議そのものがFRに関する会議であったことにもよりますが、この分野に関する研究例はそれほど多くはありませんでした。しかしながら、メカニカルな化学的手法（メカノケミカル）をFRに取り入れたPVCの脱塩素など、今後注目される報告が見受けられます。

### 3.7 LCA

- Decision Support Tool Based on WLCA/WLCC for Better Management of Plastic Waste Generated from Households
- Recycling Systems in Japan and Eco-Efficiency Analysis of Plastic Waste
- Uncertainty Analysis of Waste Treatment Technological Model
- Discussion about Waste Plastic Recycle Methods in Japan by Using LCA
- LCI Analysis for Treatment Processes of Disposed Package Plastics
- Environmental Assessment on Automotive Panel Composed of Recycled Polymers

様々なリサイクル手法をLCAによって評価することが既に一般化しています。今回の発表でも計6件の発表がありました。LCAについては、経済的観点から評価する場合と、環境の観点から評価する場合とで異なる結果が得られますが、エネルギー体系が化石資源に依存している現状では、経済的観点と環境の観点とは相当部分オーバーラップする部分があるように感じられます。この分野では、様々な角度からプラスチックリサイクルの評価をしていますが、やはりCO<sub>2</sub>を一つの鍵として検証しています。特に、油化については、過剰に設備投資されたプラントを基にして評価した場合と、製油所等でインフラが整備された既存施設を使いながら効率化した場合とでは、CO<sub>2</sub>排出ははるかに後者の方が抑制されており、また焼却による発電等と比較しても環境に対する効果が大きいことが示されています。

## 4 おわりに

プラスチックのリサイクルの一つであるFRを中心として、研究開発状況をまとめました。これまでと最も大きな相違点、または進歩した点は、FRに対する考え方に「既存の産業施設を積極的に使用する」という概念が取り入れられつつあることとあります。また、研究対象が、個々のプラスチックから混合系、そして複合系へ広がっている点も大きな特徴であります。個々のプラスチックをリサイクルする技術は相当な高度な領域まで完成されつつあるべきでありましょう。

本研究会の名称も「プラスチック化学リサイクル研究会」から「プラスチックリサイクル化学研究会」へと名称変更し、その対象領域が大きくなり、今後、益々活躍の場が広がる研究会へと発展することが期待されています。

この会議は、これまで日本、ベルギー、ドイツ、韓国で開催されてきており、次回は2009年に廃プラスチックの大市場である中国で開催されることになりました（四川大地震の影響により予定している成都での開催を現在調整中）。今後の技術の進展も含めて、社会システムがどのように整備されるか期待されると同時に、我々は、循環型社会形成のために、より一層技術開発と社会整備を進めていかなければなりません。