

亜臨界水分解による FRP の高付加価値化・水平リサイクル技術

松下電工(株) ○中川尚治、井東達雄、日高優、ト部豊之  
(株)松下電工解析センター 吉村毅

1. 緒言

FRP(強化繊維プラスチック)はガラス強化繊維、CaCO<sub>3</sub>等の無機充填材と、熱硬化性ポリエステル樹脂との複合材料であり、浴室ユニットやレジャーボート等に幅広く、使われている。しかし、熱硬化性樹脂であるため、リサイクルができず、年間約40万t排出される廃FRPのほとんどは埋め立てられており、貴重な石油資源の浪費ともなっている。

著者らは亜臨界水に着目し、その強力な加水分解能を用いて、図1に示すように、熱硬化性ポリエステル樹脂を加水分解し、UP樹脂原料と、スチレン架橋部はスチレン-フマル酸共重合体として回収し、UP樹脂原料はUP樹脂に再生できることを報告した。<sup>1)</sup>

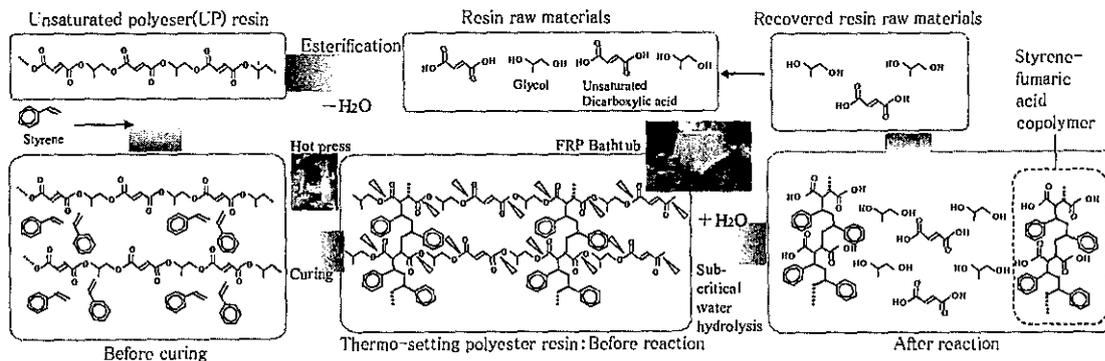


図1 熱硬化性ポリエステル樹脂の亜臨界水分解リサイクル

またSFCを、塩化ベンジルを用いて改質し、FRP用低収縮剤という高価な添加剤と同等の機能を発現させ、高付加価値化リサイクルの可能性を検証した結果も報告した。<sup>2)</sup>

以上の亜臨界水分解によるFRPの高付加価値化・水平リサイクルのプロセスフローを、図2に示す。

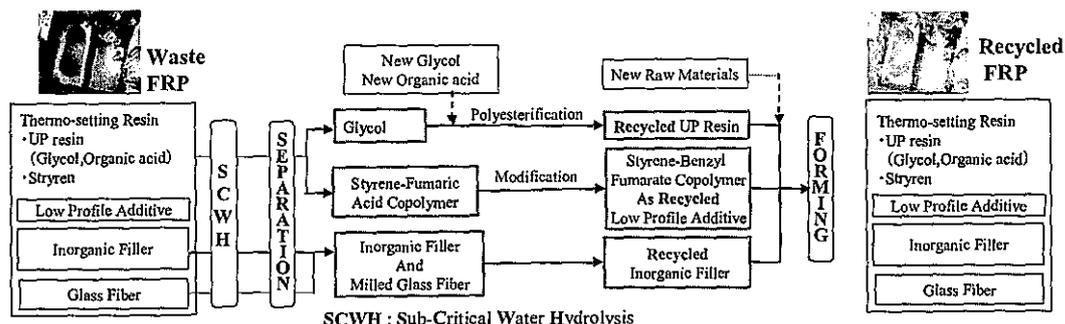


図2 亜臨界水分解によるFRPの高付加価値化・水平リサイクルのプロセスフロー

本公演では亜臨界水分解反応の最適化のために、KOH、NaOHの濃度、反応温度、反応時間と、反応率、SFC及びグリコール生成率との相関を検討した結果を報告する。またSFCは親水性が高く、実用化を目指して装置化を検討する際には、水との分離が課題である。疎水性溶媒を用いた分離の効率化の検討結果も併せて報告する。

## 2. 実験

亜臨界水分解実験は FRP 浴室ユニットの製造工程端材をサンプルとして用いた。それを KOH、NaOH を所定濃度に調整した水溶液と共に反応管（有効容積 20ml）に充填し、所定温度に加熱した。圧力は飽和蒸気圧になる。FRP と水との充填比率は 1:4 で行った。反応後、反応管から反応物を取り出し、無機物、未反応残渣の固体を固液分離し、反応液を得た。熱硬化性樹脂の初期重量と未反応残渣重量から反応率を求めた。

SFC 分離実験は NaOH : 0.8mol/L の濃度の水溶液を用いて、反応温度 : 230°C、反応時間 : 2 時間の条件で亜臨界水分解反応を行なった反応液を用いた。反応液 : 100ml に酸を加えて pH2 に調整した場合と、各種の溶剤 : 2ml を添加後、pH2 に調整した場合を比較評価した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 亜臨界水分解反応

モデル樹脂化合物を用いた検討では 230°C、4 時間で KOH を用いた場合が最適であった。本報では FRP 製造工程端材を試料として、KOH、NaOH を用いた場合の濃度、反応温度、反応時間と、反応率、SFC 及びグリコールの生成率の相関を検討し、最適化を図った。

先ず、230°C、4 時間で KOH、NaOH の濃度との相関を検討した結果を図 3 に示す。KOH では 0.38mol/L で反応率、SFC 生成率が 100% になった。NaOH では 0.72mol/L で反応率、86%、SFC 生成率が 91% と最大値に達したが、KOH よりは低い値となった。

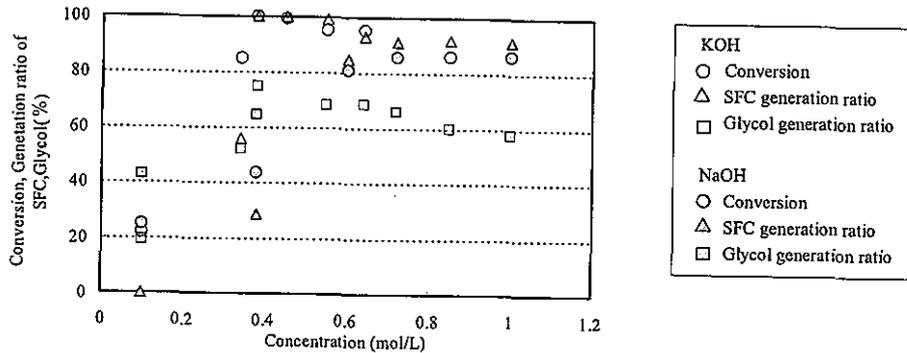


図 3 KOH、NaOH の濃度と反応率、SFC 及びグリコール生成率との相関

次に KOH : 0.38mol/L、NaOH : 0.72mol/L を用いて、反応時間 : 4 時間の場合での反応温度との相関を検討した結果を図 4 に示す。

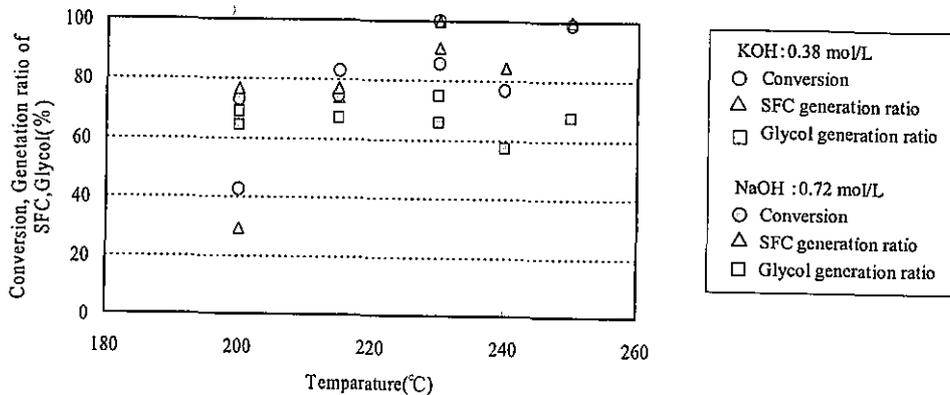


図 4 反応温度と反応率、SFC 及びグリコール生成率との相関(反応時間:4h)

KOH : 0.38mol/L、NaOH : 0.72mol/L、双方とも、230℃で反応率、SFC 及びグリコールの生成率が最大となった。グリコールについては 230℃以上の温度になると減少する傾向が見られたが、2次反応のためと考えられる。

そこで230℃において反応時間との相関を検討した結果を図5に示す。KOH:0.38mol/L の場合は、反応時間に伴って、徐々に反応率、SFC 及びグリコールの生成率が高くなり、2時間でSFC生成率は100%になった。その後、反応率、グリコール生成率も緩やかに上昇した。NaOH : 0.72mol/L の場合は、反応開始、0.5時間後で反応率70%、SFC生成率80%、グリコール生成率49%を示し、1時間後で反応率82%、SFC生成率90%とほぼ最大値に達した。KOH : 0.38mol/L では2時間後、NaOH : 0.72mol/L では1時間後から、反応時間に伴って、反応率、グリコール生成率は高くなっていった。この条件では反応時間、4時間まではグリコールの2時分解は起こっていないと考えられる。

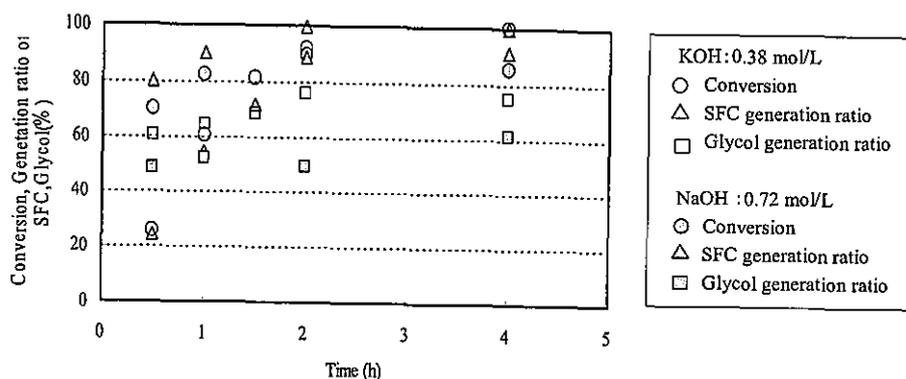


図5 反応時間と反応率、SFC 及びグリコール生成率との相関(反応温度:230℃)

### 3. 2 SFC 分離

図6にSFCの分離実験を示す。SFCは分解液中にアルカリ塩の形で溶けており、酸を添加すると析出するが、沈降しないので固液分離が非常に困難である。通常の濾過法では分離後のSFCの含水率は90%以上と、ほとんどが水の状態である。そこで疎水性の溶剤を添加することにより、脱水作用により、分離効率の向上を試みた。図6に示すように、酸添加のみでは、SFCは析出するが、白濁して沈殿は生じないのに対し、疎水性溶剤を添加した後、酸を添加してpH2に調整すると、SFCは脱水して、沈殿した。

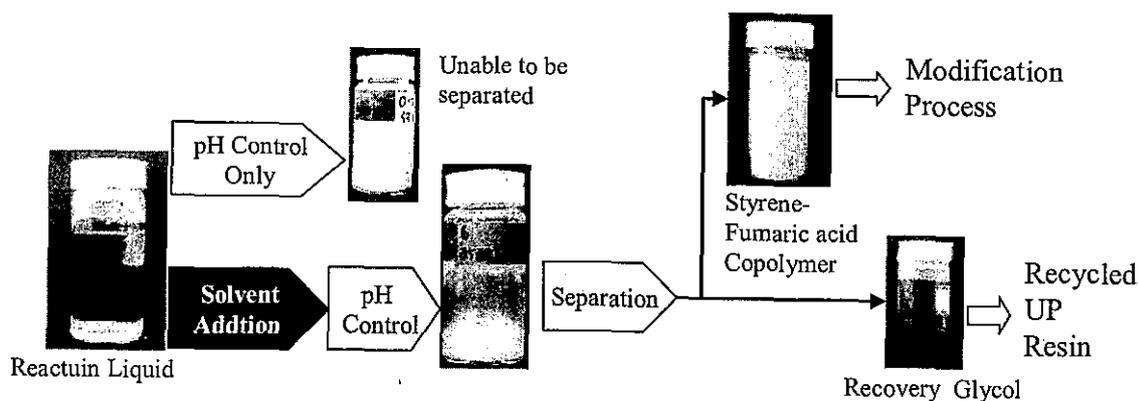
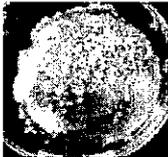
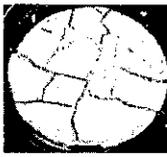
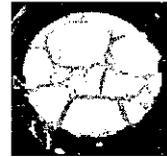


図6 スチレン-フマル酸共重合体(SFC)の分離実験

各種の疎水性溶剤のスクリーニングを行い、その結果、表 1 に示す溶剤で良好な結果が得られ、その中でも酢酸 n-プロピルとメチルイソブチルケトン (MIBK) が有効であった。

表 1 溶剤添加による SFC 分離プロセスの効率化

Solvent	2-ethyl-1-hexanol	3,5,5-trimethyl-hexanol	n-propyl acetate	MIBK (Methyl isobutyl keton)
Separability	 △	 △	 ○	 ○

疎水性溶剤添加後、遠心分離装置による脱水を試み、最終的に含水率 67%まで低下させることができた。通常の濾過法の場合の含水率 90%に比べると、水分量は約 1 / 5 に低減しており、SFC の水溶液からの分離の効率化を達成できた。

#### 4. 結論と今後の展開

FRP 製造工程端材を試料として用い、230℃、4 時間の反応条件で KOH、NaOH の濃度と反応率、SFC 及びグリコール生成率との相関を検討した結果、KOH では 0.38mol/L、NaOH では 0.72mol/L が最適であった。KOH : 0.38 mol/L、NaOH : 0.72mol/L の条件で反応温度との相関を検討した結果、双方とも 230℃ が最適となり、それ以上の温度ではグリコールが減少する傾向が見られた。反応温度 : 230℃ の条件で KOH : 0.38 mol/L、NaOH : 0.72mol/L を用いた場合の反応時間との相関を検討した結果、SFC 生成率は KOH : 0.38 mol/L では 2 時間後に 100% になり、NaOH : 0.72mol/L では 1 時間後で 90% とほぼ最大値に達した。

SFC の分離の効率化を検討し、疎水性溶剤を添加して脱水させる手法を試み、酢酸 n-プロピルと MIBK が最適なことがわかった。通常ろ過では含水率は 90%だが、MIBK を添加することで含水率を 67%、水分量を約 1 / 5 にすることができ、分離の効率化を達成した。

現在、SFC の改質プロセスの低コスト化、再生品の品質の向上および、リサイクル・プロセスの装置化、スケールアップの検討に取り組んでいる。2007 年度に SFC の分離・改質プロセスの実験装置と、1 バッチ、FRP : 400kg (浴槽 20 個分) を処理できる亜臨界水分解パイロットプラントを設計、製作し、FRP 浴室ユニットの製造工程端材を用いて、実証実験を行なう予定で、2012 年から年間 200 t 規模のリサイクルの実用化を目指している。

#### 【謝辞】

本研究の一部は経済産業省からの産業公害防止技術開発費補助金を受け、(財) 国際環境技術移転研究センター (ICETT) との共同研究の一環として平成 14~16 年度、平成 18 年度に実施した。亜臨界水分解の基礎技術は大阪府立大学、吉田弘之教授にご指導頂いた。

関係者各位に深謝の意を表す。

#### 【参考文献】

- 1) 中川尚治, 吉田弘之ら, 強化プラスチック, Vol.52, No.10, p.14 (2006)
- 2) 吉村毅ら, 第 56 回ネットワークポリマー講演討論会要旨集, p.53 (2006)