

亜臨界水による FRP の高付加価値化・水平リサイクル技術の開発

パナソニック電工 (株) ○中川尚治, 真継伸, 広田伸也, 宮崎敏博, 柴田圭史, 井東達雄, 藪ノ内伸晃, 安田雄一郎, 矢野宏, 日高優, 松井絢子, 佐藤政樹

1. 緒言

我々はリサイクルが困難な FRP (強化繊維プラスチック) の亜臨界水による高付加価値化・水平リサイクル技術の実証を行ってきた。熱硬化性樹脂の高付加価値化・水平リサイクルの概念図を Fig.1 に、リサイクル・プロセス・フローを Fig.2 に示す。

先ず、亜臨界水により熱硬化性樹脂を溶解し、無機充填材とガラス繊維粉砕物等の無機物を反応液と分離する。NaOH 共存下、反応条件を最適化することで、ほぼ理想的に加水分解を主反応とすることができ、熱硬化性樹脂のほとんどは樹脂原料とスチレン-フマル酸 Na 共重合体として反応液に溶ける。¹⁾ それに酸を加えてスチレン-フマル酸共重合体 (SFC) とグリコールを含んだ水溶液を分離する。グリコールは濃縮後、新品樹脂原料と不飽和ポリエステル (UP) に再生する。SFC はエステル化改質 SFC することで市販低収縮剤と同等の性能を発現させることに成功した。原材料のスチレンと比較すると 5~10 倍の“高付加価値化リサイクル”になる。再生 UP 樹脂、再生低収縮剤、再生無機物を新品原料に配合し、SMC という原料シートを作製し、それを成形することで FRP に“水平リサイクル”する。^{2,3)}

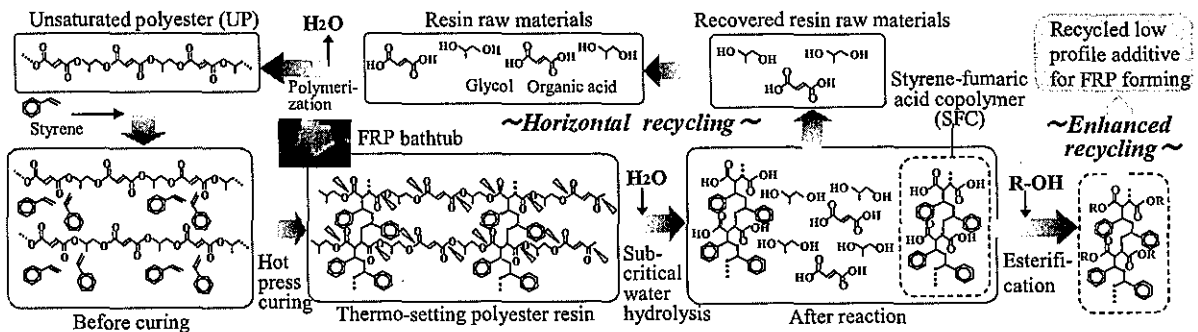


Fig.1 Concept of enhanced and horizontal recycling of thermosetting resin for FRP

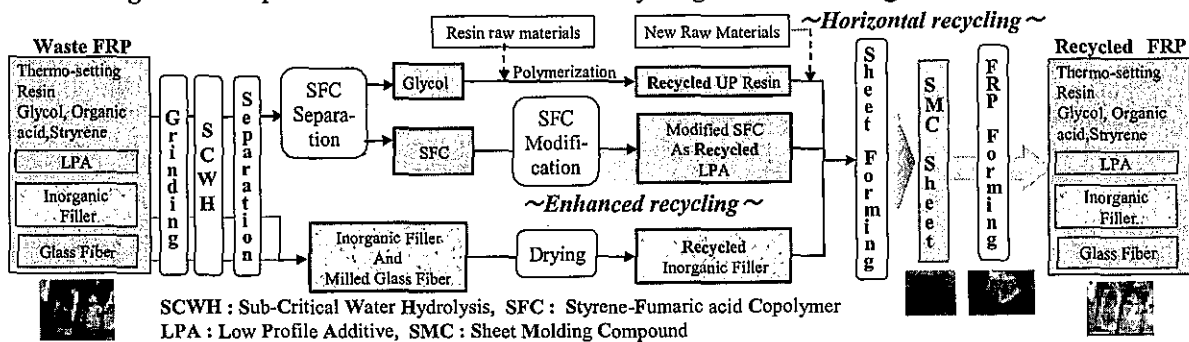


Fig.2 Process flow of enhanced and horizontal recycling of FRP using subcritical water

昨年は分解プロセスのパイロット実証、SFC 分離・改質プロセスのベンチ実証等を報告した。^{2,3)} 本報では SFC 分離・改質プロセスをスケールアップし、パイロット実証と、改質反応液中に溶けている改質 SFC のメタノールによる分離・回収の検討結果を報告する。

2. 実験

Fig.3 に示すように FRP 製造工程端材を用いて亜臨界水分解・無機物分離パイロット実証実験を行い、得られた反応液を SFC 分離・改質パイロット実証実験に用いた。

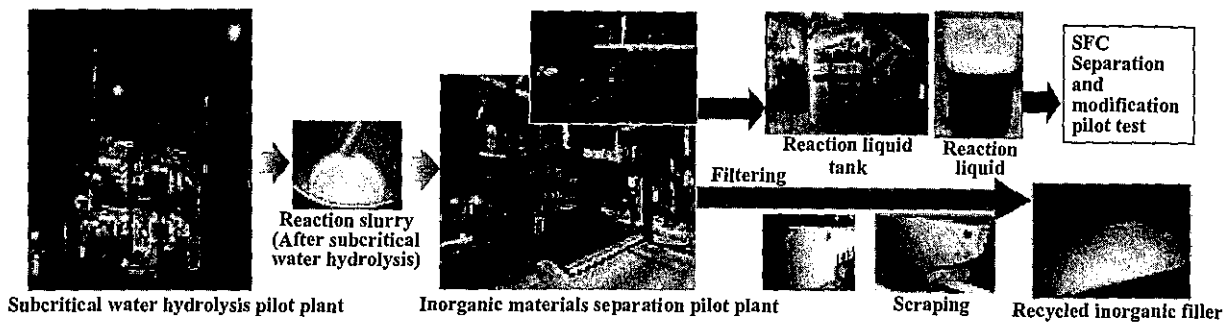


Fig.3 Pilot test of subcritical water hydrolysis and inorganic materials separation

1-オクタノールによる SFC の分離・改質プロセスを Fig.4 に示す。反応液中には樹脂原料とスチレン-フマル酸 Na 共重合体が溶けている。それに酸を加えると SFC が析出する。1-オクタノールを添加し、攪拌して SFC を抽出する。その後、冷却・静置した後、1-オクタノールと水溶液を 2 液分離する。1-オクタノールに硫酸を触媒として添加し、エステル化反応を行ない、改質 SFC を得、それをスチレンに溶解して再生低収縮剤を得る。

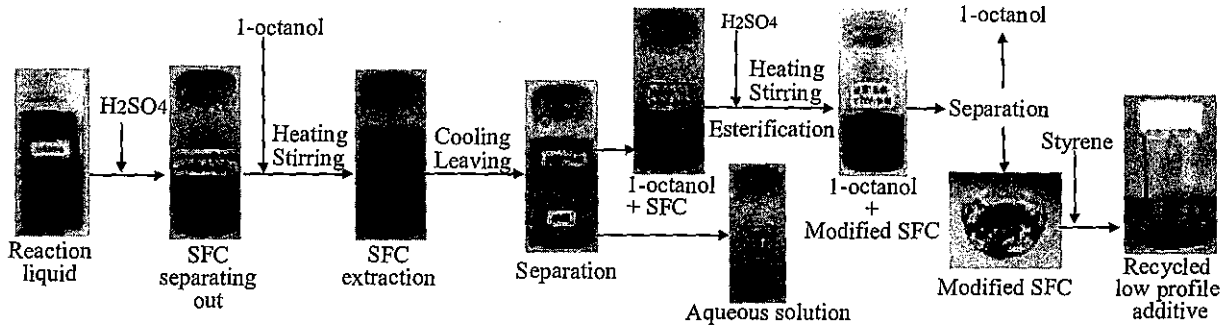


Fig.4 SFC separation and modification process using 1-octanol

SFC 分離・改質パイロットプラントの構成を Fig.5 に示す。まず、反応液を分離槽に投入し、SFC の 4 倍量の 1-オクタノールを添加し、80°C、5h、攪拌して、SFC を抽出した。その後、冷却し、1.5h、静置させて、水溶液相と 1-オクタノール相を 2 液分離し、1-オクタノール相を改質槽に搬送した。1-オクタノール相に硫酸を添加し、175°C、20h、改質反応を行った。改質反応後、一時滞留槽を経て改質 SFC 回収槽に搬送し、メタノールを改質 SFC の 2.5 倍～4.5 倍添加し、改質 SFC を沈殿させ、回収槽から沈殿物を排出した。

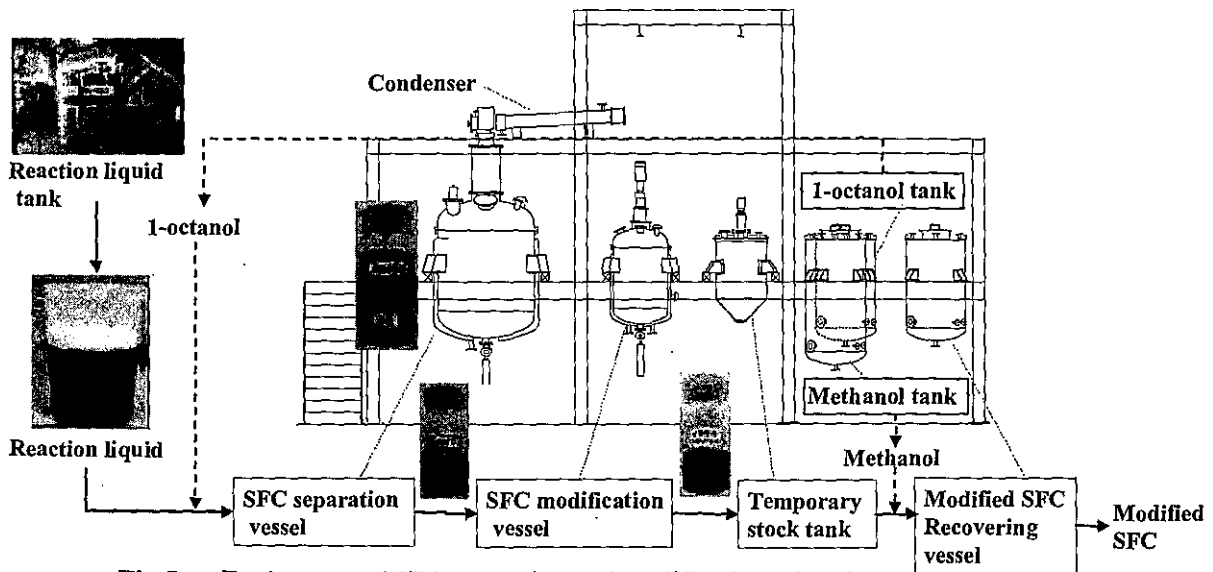


Fig.5 Equipments of SFC separation and modification pilot plant

3. 結果と考察

Fig.6 に SFC 分離・改質パイロットプラントを示す。SFC 分離パイロットプラントは槽容積、2,500L でベンチプラントに比べて 16 倍のスケールアップであり、より効率的に攪拌できる攪拌羽根を採用した。SFC 改質パイロットプラントは槽容積、500L でベンチプラントに比べて 71 倍のスケールアップである。

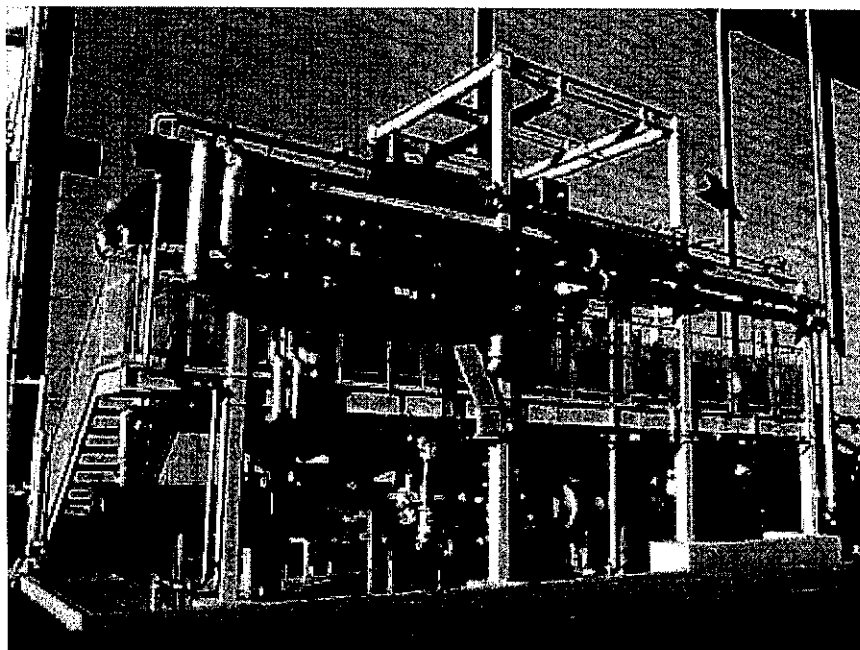


Fig.6 SFC separation and modification pilot plant

SFC 分離プロセスのパイロット実証とベンチ実証の実験結果を Fig.7 に示す。ベンチプラントでは 3h 経過後に 97%の抽出率であったが、パイロットプラントでは同じ 97%の抽出率に到達するのに 1.6h しかかからず、効率的な攪拌翼の効果でより早く抽出できることを確認した。Fig.8 に SFC 改質プロセスのパイロット実証実験結果を示す。パイロットプラントでは 20h 経過後、75%の反応率を示した。大幅なスケールアップにもかかわらず、ビーカー実験、ベンチプラントの反応率 85%に比べて、ほぼ 9 割の性能を達成できることを確認した。今後、反応条件、触媒、攪拌などを最適化し、反応率の向上を目指す。

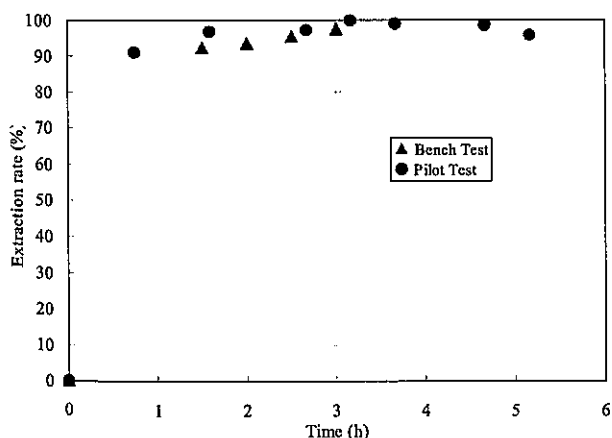


Fig.7 SFC separation pilot test result

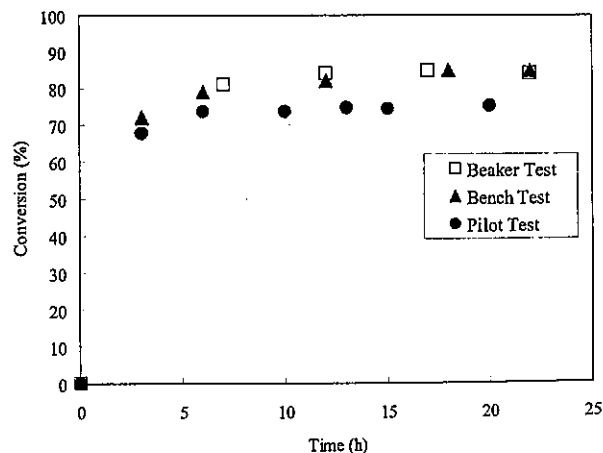


Fig.8 SFC modification pilot test result

Fig.9 に改質反応液中に溶けている改質 SFC の分離回収実験を示す。メタノール添加量は改質 SFC に対して 3.5 倍重量の場合である。Fig.9 に示すような粘重で茶褐色の改質 SFC

沈殿物が改質 SFC 回収槽から排出され、改質 SFC を分離回収できることを確認した。

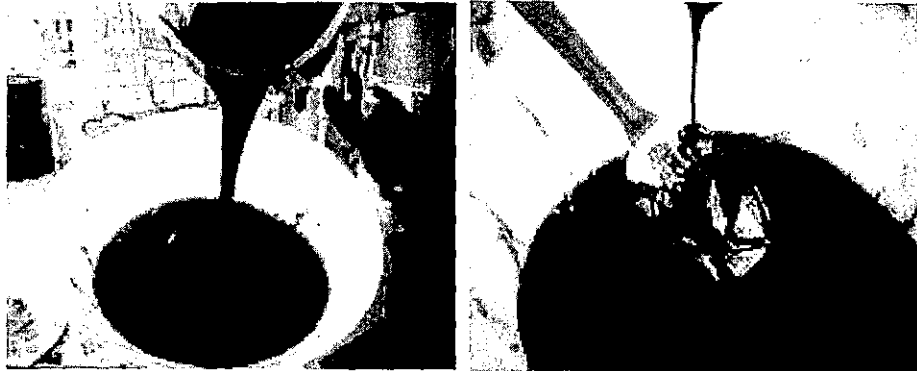


Fig.9 Deposit discharged from modified SFC recovering vessel after methanol addition

改質 SFC 沈殿物のメタノール添加量による組成・性状の評価結果を Table 1 に示す。改質 SFC に対して 2.5 倍、3.5 倍重量のメタノールを添加した場合には沈殿物の取扱いが比較的容易で、4.5 倍重量では排出が困難な程、流動性が悪かった。沈殿物中の改質 SFC 濃度に大きな違いはないにもかかわらず、粘度は 3.5 倍の 1,097mPa・s から 4.5 倍では 2,894mPa・s と大幅に上昇している。これは改質 SFC と相溶性のある 1-オクタノールの沈殿物中残存濃度がメタノール添加量増加に伴い、相対的に低下するためと考えられる。

Table 1 Modified SFC recovering test result

Methanol / Modified SFC	2.5	3.5	4.5
Concentration of modified SFC in deposit	52.9wt%	55.3wt%	56.0wt%
Viscosity (mPa・s)	837	1,097	2,894

4. 結論と今後の展開

SFC 分離・改質プロセスのパイロットプラントを製作し、パイロット実証実験を行った。SFC 分離プロセスについてはベンチプラントに比べて 16 倍のスケールアップで、より早く同等の抽出率 97%に達した。SFC 改質プロセスについてはベンチプラントに比べて 71 倍のスケールアップで、ほぼ 9 割に相当する 75%の改質率であった。得られた改質液にメタノールを添加し、改質 SFC に対するメタノール添加量、2.5 倍、3.5 倍重量の場合に良好に排出できることを確認した。

今後、実用化を目指して、改質反応の最適化、設備の改善を検討し、反応率の向上を図ると共に、SFC 分離・改質パイロット実証実験で得られた改質 SFC の品質評価を行っていく。また SFC は分子構造から FRP 成形用低収縮剤以外の各種の高機能添加剤にも幅広い応用展開が期待される。それらの可能性についても検討していく予定である。

5. 参考文献

- 1) 中川尚治ほか、ネットワークポリマー、Vol.29、No.3、p.158 (2008)
- 2) 中川尚治ほか、第 58 回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集、p.17 (2008)
- 3) 中川尚治ほか、ネットワークポリマー、Vol.30、No.2、p.83 (2009)

【謝辞】

本研究は (独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) のイノベーション実用化助成事業で H20 年度より実施中です。SFC 分離・改質パイロットプラントの設計については SCF Techno-Link の堀里隆一代表にご指導頂きました。関係者各位に感謝の意を表します。