

# 植物油による廃プラスチックの分解とリサイクル

資源・生活技術部 環境エネルギーチーム

高見和清

高橋亮

静岡県立大学

佐野慶一郎

日清オイリオグループ(株)

高柳正明

繊維強化プラスチックの樹脂成分として使用される不飽和ポリエステル樹脂を植物油とともに加熱すると、樹脂はすべて分解され、重油と同等の発熱量の燃料油が得られた。分解時に樹脂原料の無水フタル酸が昇華し、結晶が回収された。リサイクル困難な繊維強化プラスチックを有効利用できる可能性が示された。

キーワード：廃プラスチック，植物油，分解，リサイクル，不飽和ポリエステル樹脂，繊維強化プラスチック

## 1 はじめに

繊維強化プラスチック（FRP）は不飽和ポリエステル等の樹脂をガラス繊維等で強化したもので、軽量、高強度で、耐薬品性に優れている。ボート、浴室ユニット、水槽、ヘルメットなどの素材として国内で年間約 34 万トン（2004 年）が使用され、ほぼ同量が廃棄されている。FRP は樹脂成分の多くが熱硬化性で溶融・再成型できず、素材としての優れた性質のために破碎や焼却も困難であり、廃棄物の多くが埋立処分されている。また FRP 廃船が河川および港湾に多数放置されていることも問題となっている。

本研究では、廃 FRP の有効利用を目的に、FRP の樹脂成分である不飽和ポリエステル樹脂の植物油を用いて分解・燃料化し、原料を回収することを試みた。

## 2 実験

### 2.1 試料

オルソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂にメチルエチルケトンパーオキシドを加えて架橋・硬化させた後、直径約 5 mm に粉碎し、植物油中での分解実験に用いた。不飽和ポリエステル樹脂の組成は表 1 のとおりである。植物油は日清オイリオグループ(株)製菜種油を用いた。

表 1 不飽和ポリエステル樹脂の組成

成分名	組成/wt%
無水マレイン酸	11.4
無水フタル酸	25.8
プロピレングリコール	14.3
エチレングリコール	7.6
スチレン	45.0
その他	2.3

### 2.2 樹脂の熱分解

樹脂 25 g と植物油 75 g を窒素気流中で攪拌しながら 310~340 °C に加熱した。所定の温度に達してから樹脂がすべて分解するまでの時間を測定し、分解速度を求めた。

加圧状態での樹脂分解実験には窒素を充填したオートクレーブを用いた。樹脂分解実験中の反応器内圧力は 3 MPa となった。

### 2.3 生成物の分析

樹脂分解物を液体クロマトグラフで分析した。カラムはウォーターズ(株)  $\mu$ -bondasphere 5  $\mu$ m C18-100 Å、溶離液として酢酸 3%+メタノール 30%+水 67%を用いた。カラム温度を 50 °C、流速を 0.5 mL/分とし、234 nm における吸光度を観測した。

### 2.4 燃焼試験

樹脂、樹脂分解物、植物油、重油の燃焼試験を行った。燃焼は JIS K2541 に、CO、CO<sub>2</sub>、HC の捕集は JIS K0098 に、SO<sub>x</sub> の捕集は JIS 0103 に、NO<sub>x</sub> の捕集は JIS K0104 に基づいて行った。燃焼ガスはガスクロマトグラフで分析した。

## 3 結果と考察

### 3.1 植物油による樹脂の分解<sup>1)</sup>

樹脂を植物油とともに加熱し、樹脂の分解時間を測定した。図 1 のようにアレニウスプロットを行い活性化エネルギーを求めた。常圧系と加圧系の活性化エネルギーはほぼ等しく約 150 kJ/mol であった。

樹脂分解時に、常圧系では油から昇華した物質が反応器上部に白色針状結晶となって析出し、加圧系では油中に白色物が沈降した。

### 3. 2 樹脂分解物の分析<sup>2)</sup>

樹脂分解時に得た昇華物および沈降物を液体クロマトグラフ分析した。樹脂の成分から、固体の分解生成物として、フタル酸、無水フタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸が考えられるので、それらの市販試薬と、本研究で得られた常圧系昇華物および加圧系沈降物の測定結果を比較した。常圧系昇華物はフタル酸と無水フタル酸の混合物、加圧系沈降物はフタル酸であることがわかった。樹脂にはマレイン酸が含まれているが、分解生成物にはマレイン酸およびその無水物は含まれていなかった。

### 3. 3 昇華物の捕集<sup>3)</sup>

分解反応の排気を氷水に浸したトラップに導き、析出物を捕集した。反応器からトラップまでの配管は 250～300℃ に保ち、管壁への昇華物の析出を防いだ。常圧 340℃ で 50 g の樹脂を分解し、8.8 g のフタル酸類を回収することができた。50 g の樹脂には 12.9 g の無水フタル酸が含まれており、その 68% が回収されたことになる。

### 3. 4 燃焼試験<sup>4)</sup>

表 2 に各試料の燃焼による低位発熱量を示す。樹脂分解物を含む油の発熱量は樹脂より大きく重油に近い値であった。表 3 のようにこの油の 800℃ における燃焼ガスは 99.998% が CO<sub>2</sub> であり、SO<sub>x</sub> がわずかに認められたが CO、NO<sub>x</sub>、炭化水素は認められなかった。この油は完全燃焼しており、重油相当のボイラー燃料として利用できると考えられる。

## 4 まとめ

FRP の樹脂成分である不飽和ポリエステル樹脂を植物油中で加熱分解することにより、重油相当の燃料油が得られた。分解時に樹脂原料のフタル酸および無水フタル酸の約 70% を回収できた。

研究結果から次のような廃 FRP のリサイクル方法が考えられる。FRP を植物油中で分解し、ガラス繊維等の無機成分を遠心分離する。樹脂分解物を含む油は燃料として、無機成分は FRP 原料として、昇華したフタル酸類は樹脂原料として再使用する。植物油として廃食用油を用いれば環境負荷をさらに低減できる。

廃 FRP のリサイクルについては種々の研究が行われているが、本研究の方法には FRP 原料のフタル酸類や無機物を回収でき、廃食用油を有効利用できる特徴がある。

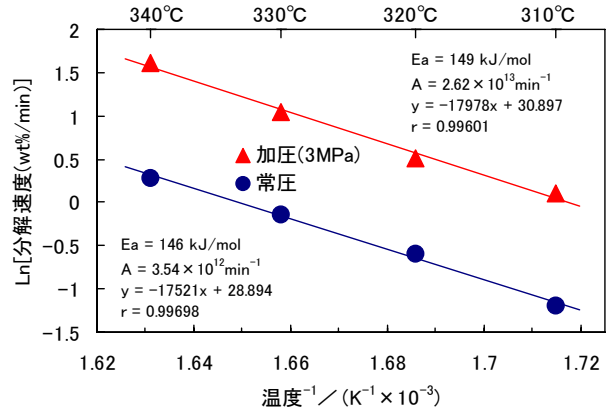


図 1 樹脂の分解速度と温度の関係

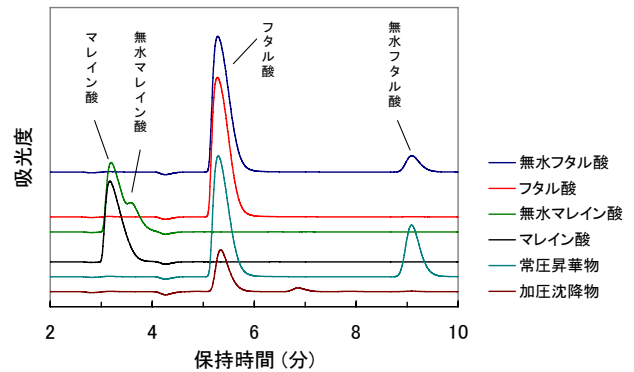


図 2 樹脂分解時の昇華物および沈降物の液体クロマトグラフ分析結果

表 2 低位発熱量

	樹脂分解物	樹脂	重油	植物油
低位発熱量/kJ/g	38.5	30.0	44.0	39.5

表 3 樹脂分解物 1g あたりの燃焼ガス

燃焼温度	燃焼ガス量 / mg				
	CO <sub>2</sub>	CO	SO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	炭化水素
800℃	2900	0	0.06	0	0

## 文献

- 1) 根上光弘, 佐野慶一郎, 吉村政明ほか; 自動車技術会 学術講演会前刷集, No. 54-02, pp.9-12 (2002).
- 2) 佐野慶一郎, 高橋亮, 高見和清ほか; 神奈川県産学公 交流研究発表会資料, p.170 (2004).
- 3) 佐野慶一郎, 高橋亮, 高見和清ほか; 神奈川県産学公 交流研究発表会資料, p.259 (2005).
- 4) K. Sano et al.; Collection of papers presented at the Polytronic, pp.143-146 (2003).