

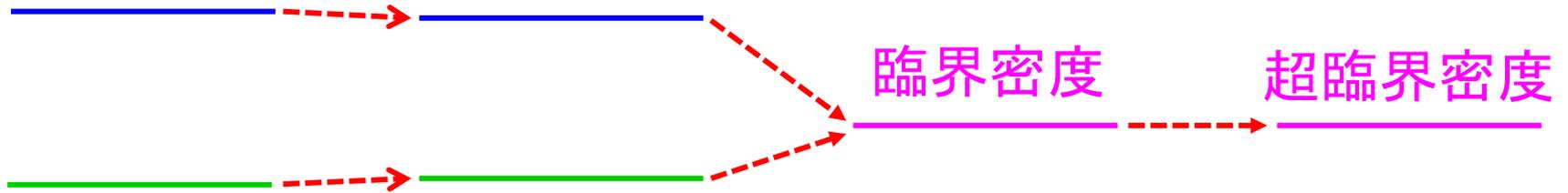
亜臨界・超臨界流体を用いる難分解 性プラスチックのケミカル/マテリアル 複合リサイクル技術の開発

静岡大学

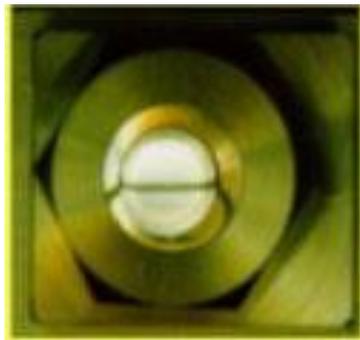
創造科学技術大学院 佐古猛

工学部化学バイオ工学科 岡島いづみ

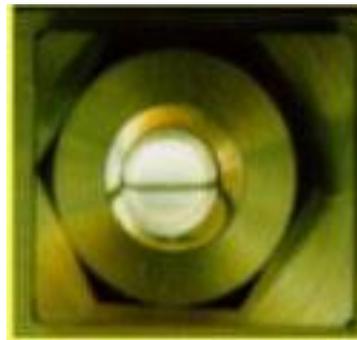
液密度



蒸気密度



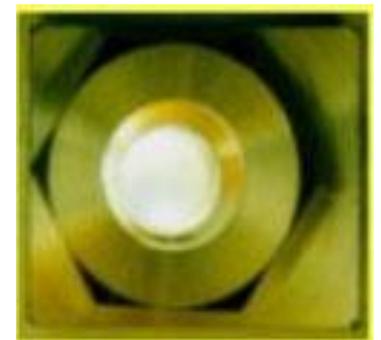
(a) 20°C



(b) 65°C (沸点)



(c) 239°C (臨界点)



(d) 250°C

液体メタノール

亜臨界メタノール

超臨界メタノール

液体→亜臨界→超臨界状態のメタノールへの変化
(沸点=65°C、臨界温度=239°C、臨界圧力=8.09MPa)

産業でよく使用される亜臨界/超臨界流体の 臨界定数と用途

| | 臨界温度 [°C] | 臨界圧力 [MPa] | 主な用途 |
|-------|--------------|---------------|---------------------|
| 二酸化炭素 | 31 | 7.4 | 抽出、有機合成、材料 合成・加工 |
| メタノール | 239 | 8.1 | 分解、リサイクル、有機 合成 |
| 水 | 374 | 22.1 | 加水分解、無害化、無 機材料合成 |

超臨界メタノールによる炭素繊維強化 プラスチックのケミカル/マテリアル リサイクル

1. 熱硬化性エポキシ樹脂を分解・リサイクル
2. 炭素繊維を劣化させずに回収・再利用
3. 触媒が不要

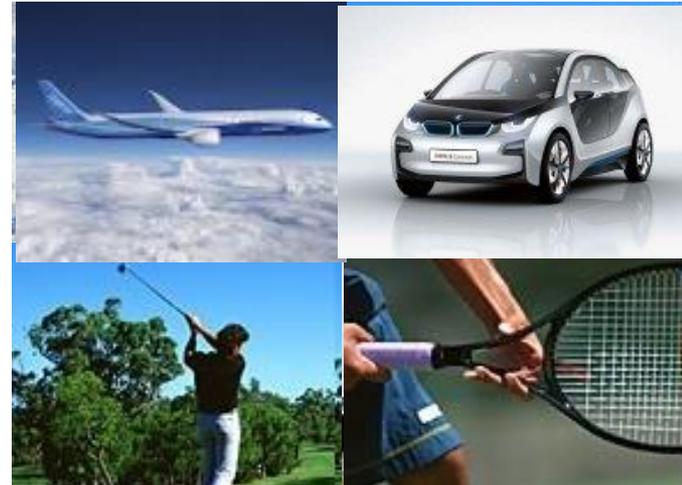
背景

炭素繊維強化プラスチック(CFRP)・・・

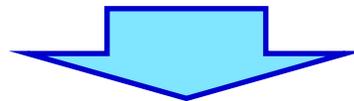
炭素繊維とプラスチックを組み合わせた複合材料

長所・・・軽量、高強度、高弾性

用途・・・人工衛星、釣り竿、ゴルフクラブ、
テニスラケット、医療機器部品、
航空機、自動車部品等

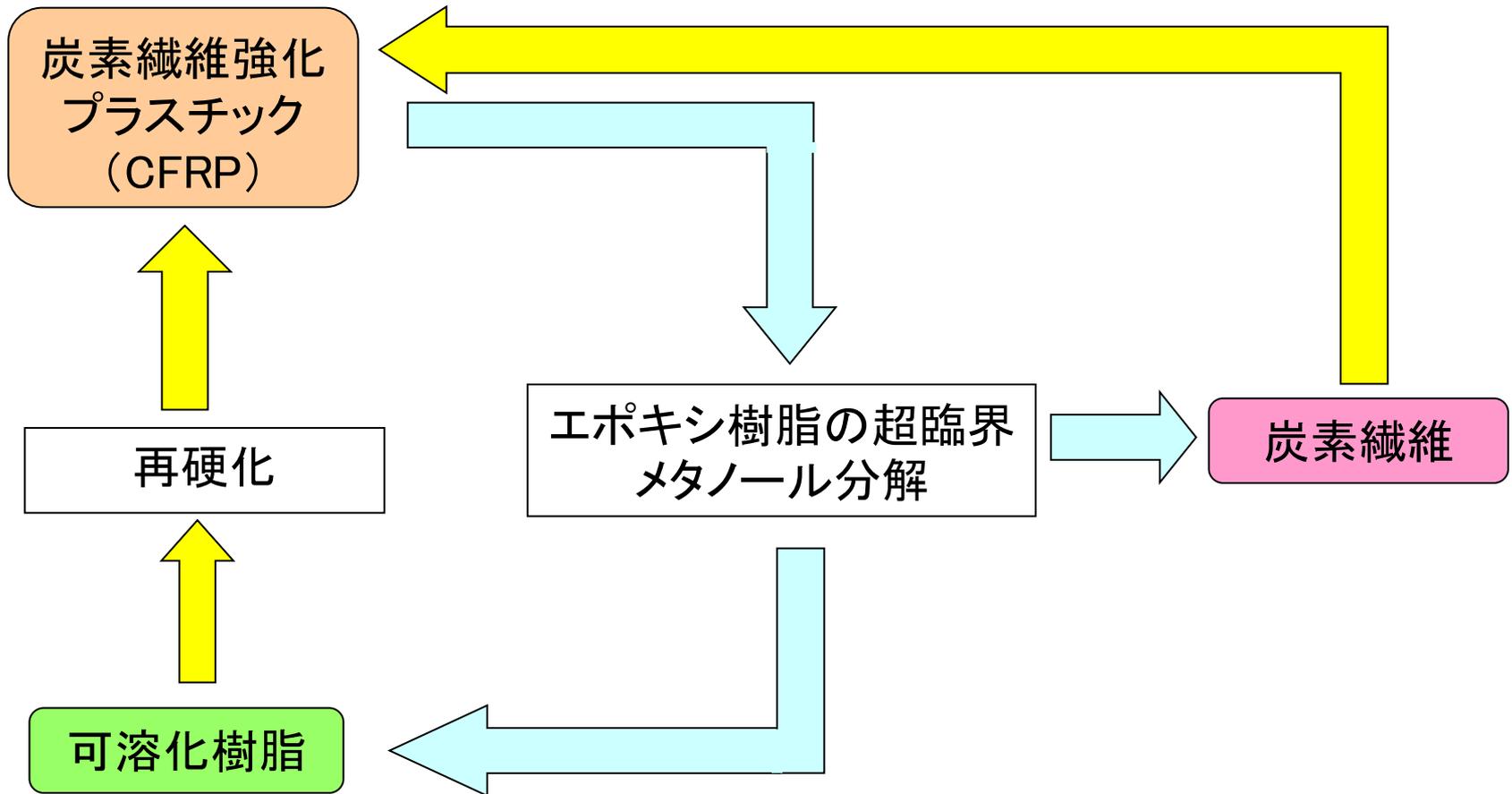


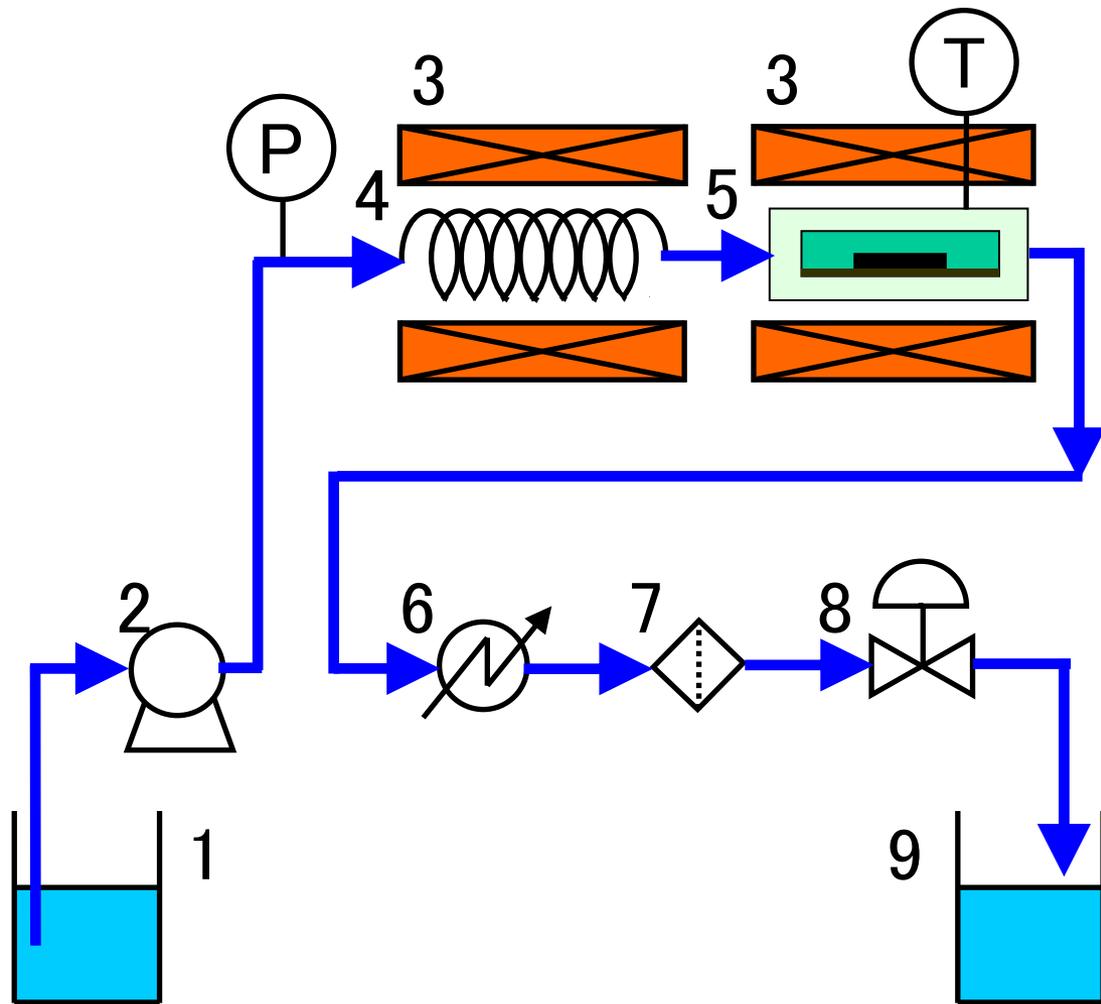
短所・・・リサイクルが困難で、廃棄CFRPの大部分が埋立処理



CFRPのリサイクル技術の開発が必要

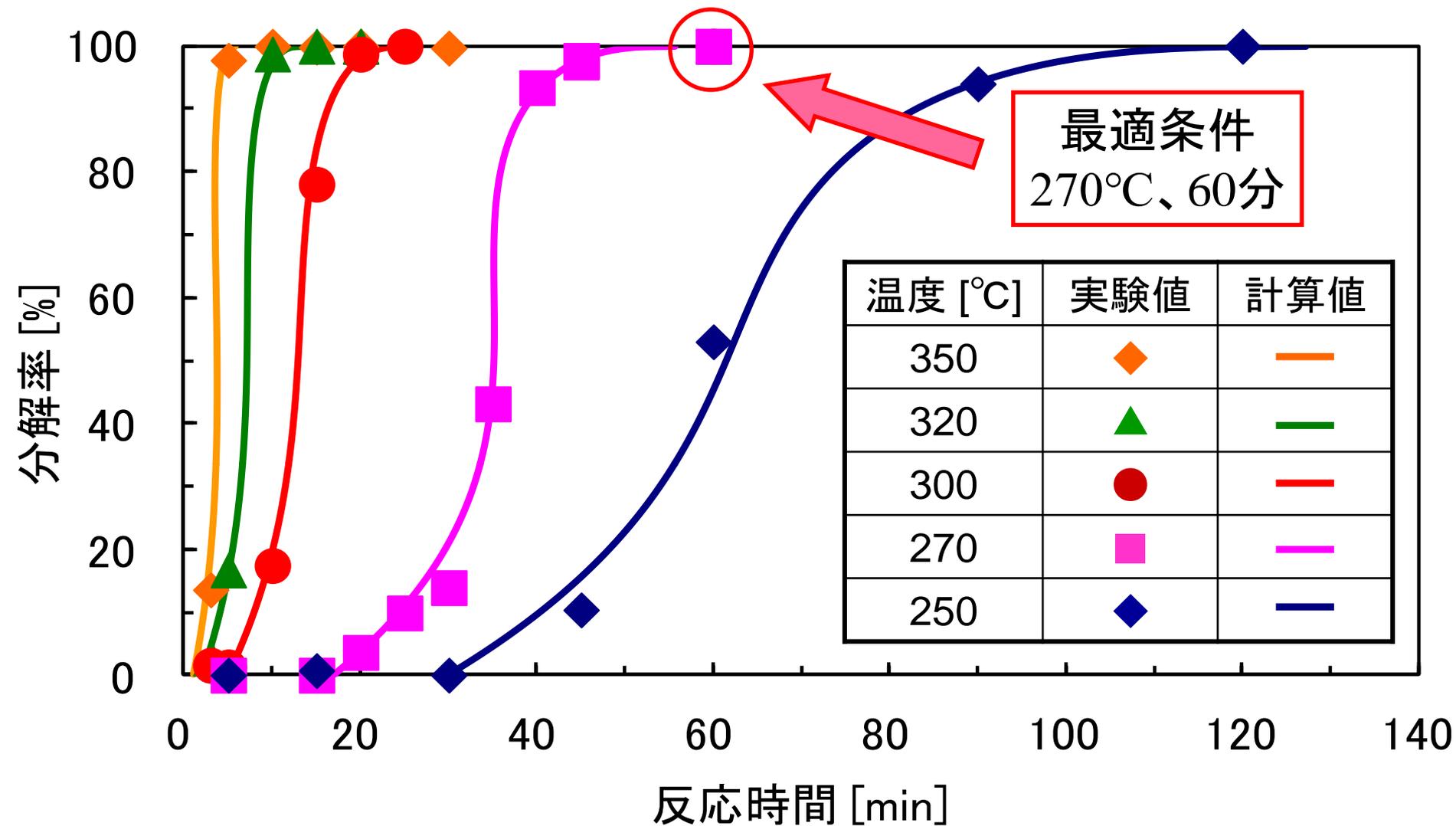
超臨界メタノールによるCFRPのケミカル/マテリアルリサイクル





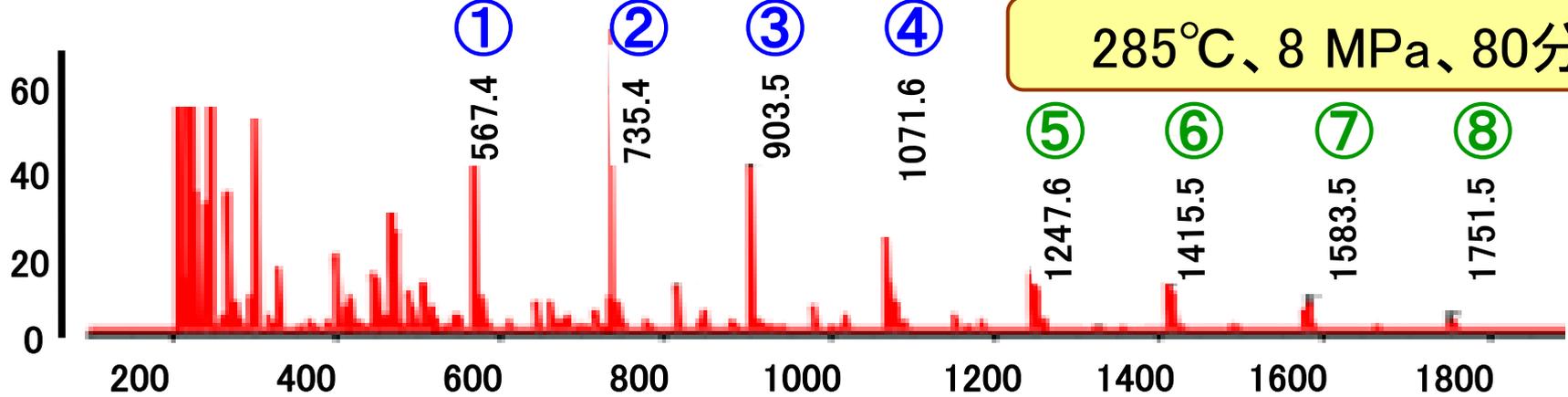
1. 分解溶媒 2. 高圧ポンプ 3. 電気炉 4. 予熱コイル 5. 反応器(4.7L)
6. 冷却器 7. フィルター 8. 背圧弁 9. 溶媒＋生成物回収容器

CFRPの半流通式分解装置

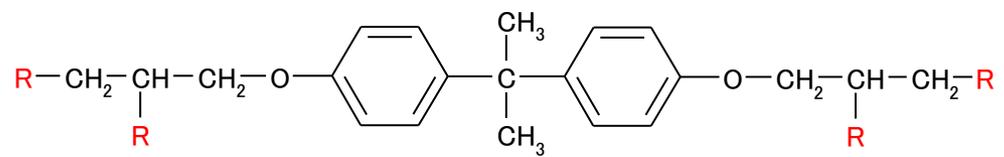


超臨界メタノールによる酸無水物系エポキシ樹脂の
 分解率の反応温度、反応時間依存性
 (10 MPa、樹脂/溶媒重量比 = 0.1)

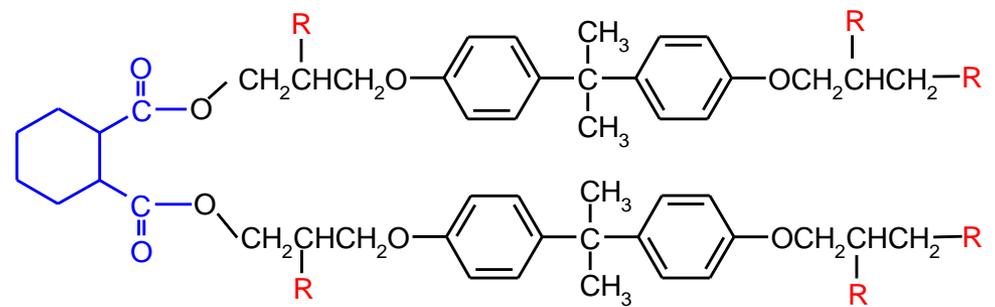
285°C、8 MPa、80分



①～④の構造



⑤～⑧の構造



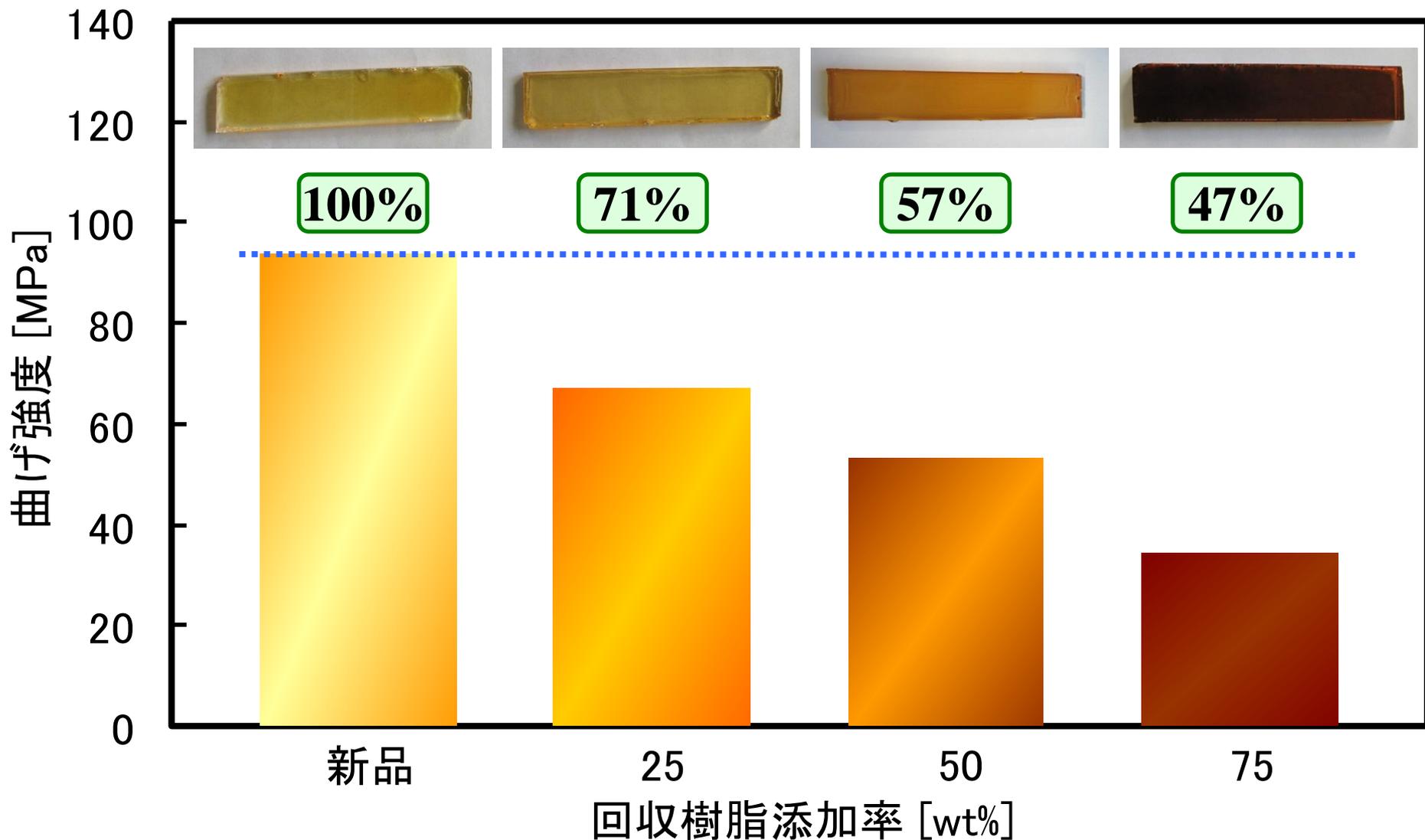
| | | | | |
|-----|---|---|---|---|
| -R | ① | ② | ③ | ④ |
| -OH | 3 | 2 | 1 | 0 |
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| -R | ⑤ | ⑥ | ⑦ | ⑧ |
| -OH | 4 | 3 | 2 | 1 |
| | 2 | 3 | 4 | 5 |

樹脂の分解生成物の構造解析 (MALDI-TOF/MS)

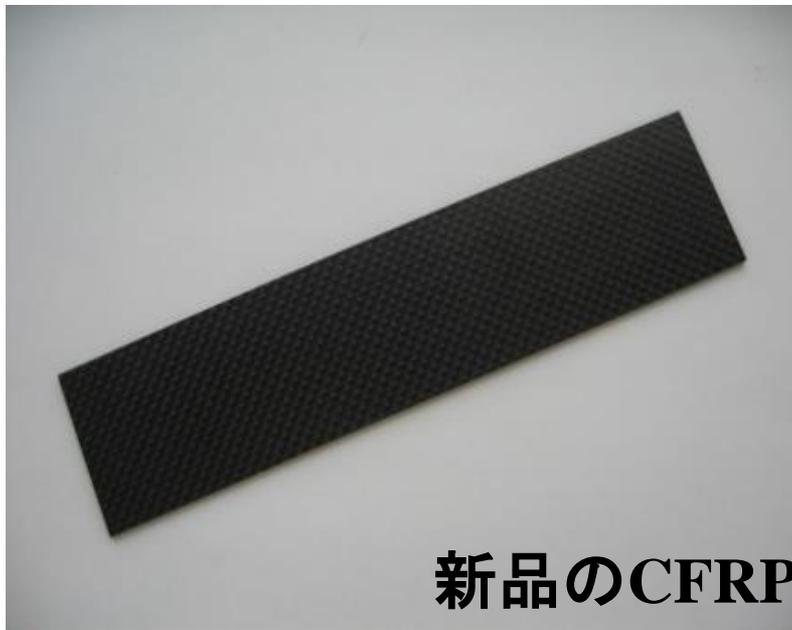
回収樹脂 + エポキシ樹脂 + 硬化剤



再硬化樹脂



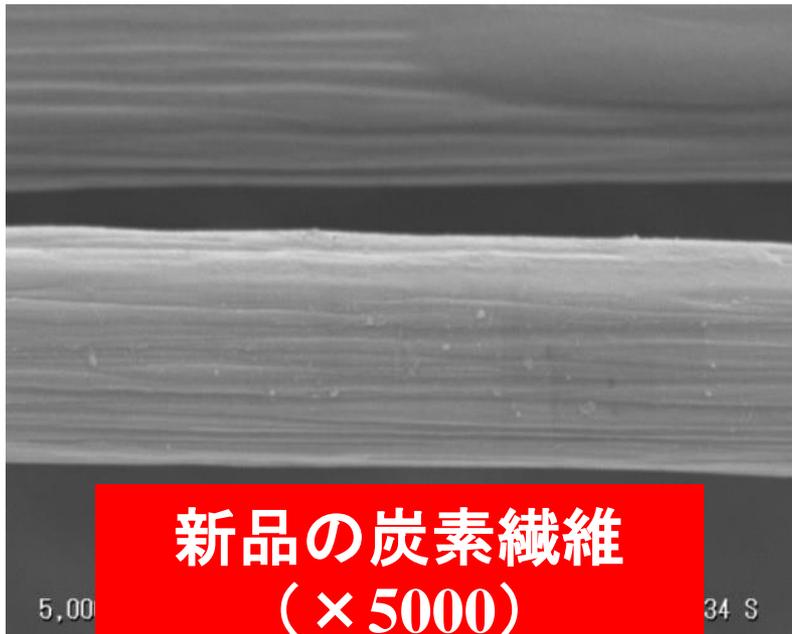
回収したエポキシ樹脂の再硬化と三点曲げ強度測定
(硬化条件: 120~150°C、30時間)



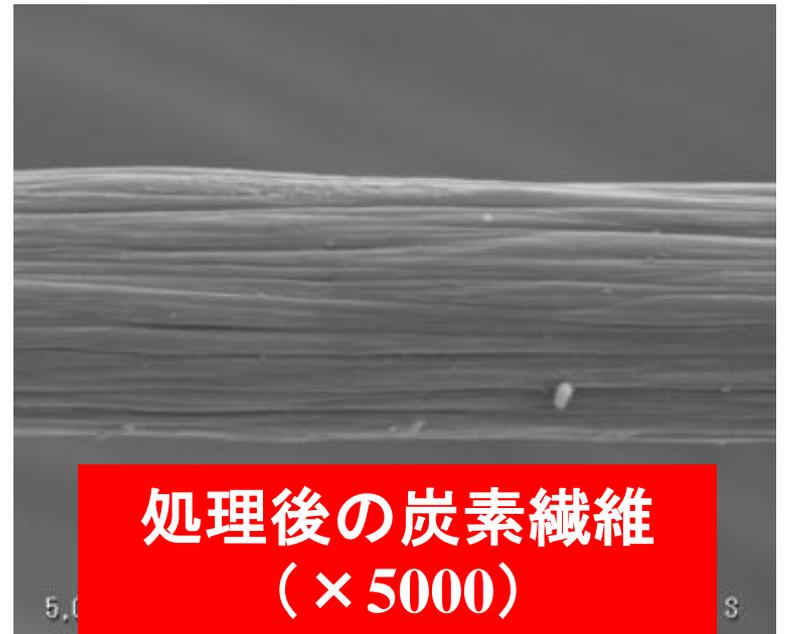
新品のCFRP



回収した炭素繊維



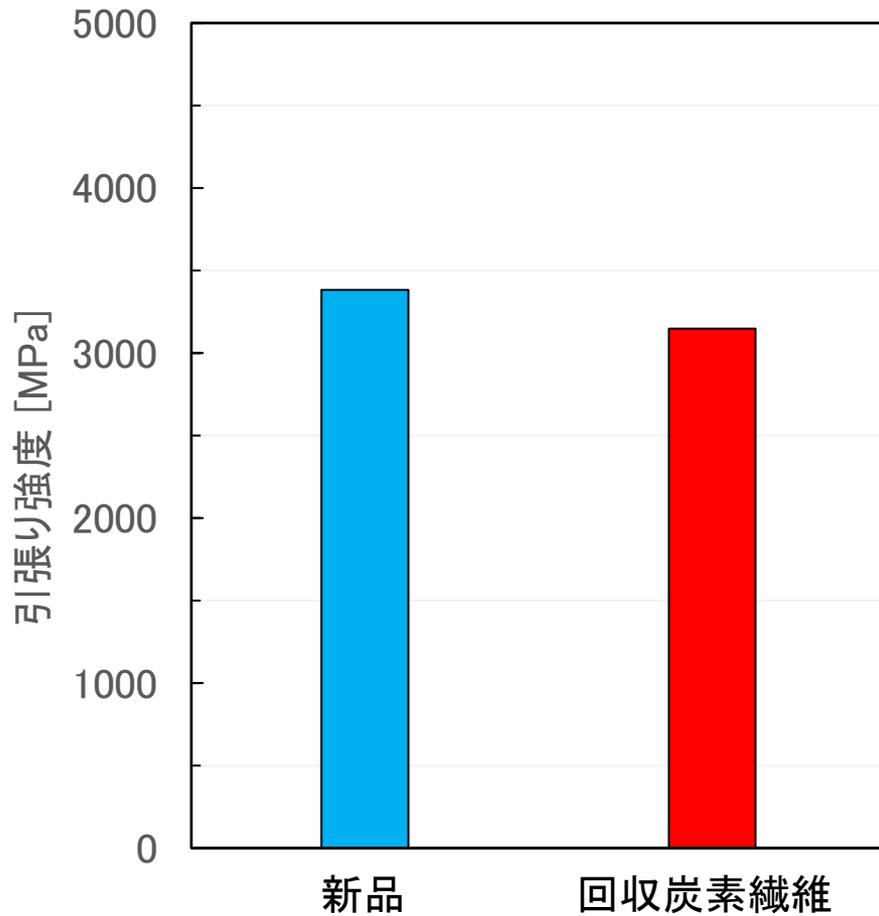
新品の炭素繊維
(×5000)



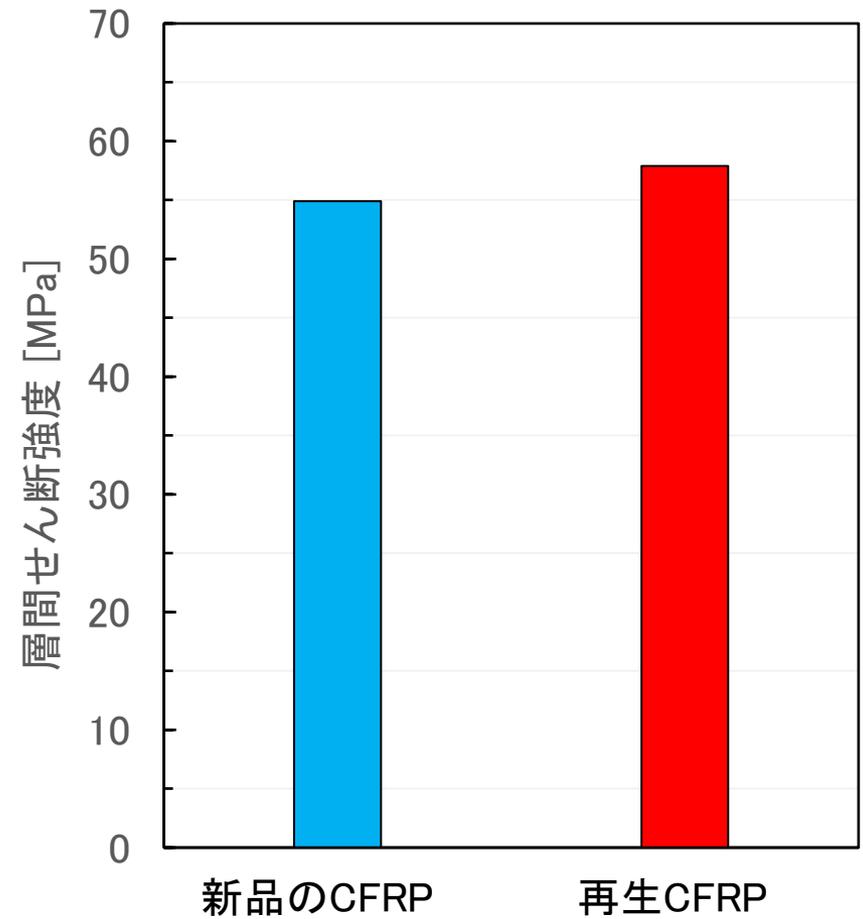
処理後の炭素繊維
(×5000)

回収した炭素繊維の性状

単繊維引張り強度試験



CFRPの層間せん断強度試験

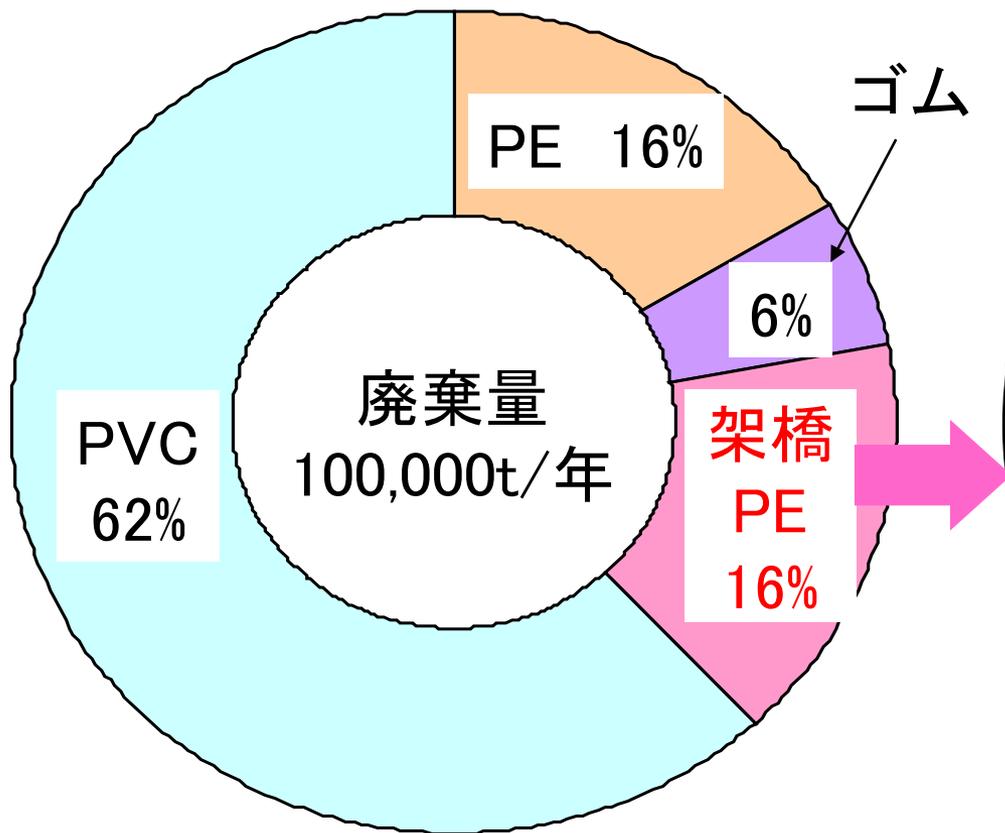


回収した炭素繊維及び再生CFRPの強度試験
(ベンチプラント: 285°C、8MPa、80分)

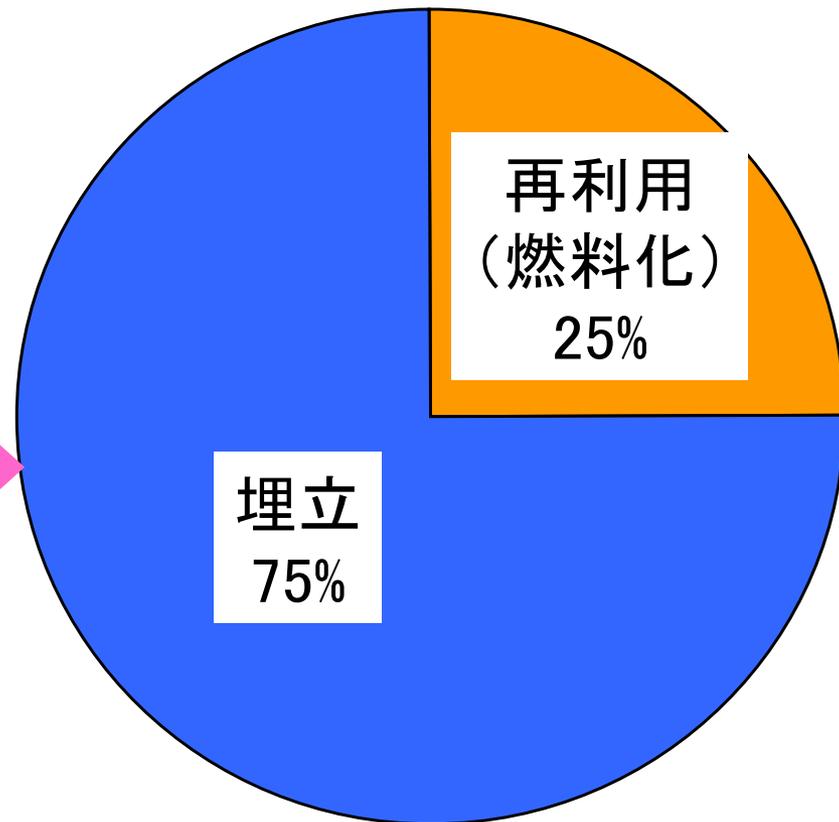
超臨界メタノールによる架橋ポリエチレン のケミカル/マテリアルリサイクル

1. 架橋点のみを選択的に切断して可塑化
2. 可塑化したシラングラフトポリエチレンを再架橋して、架橋ポリエチレンとして再利用可能

背景

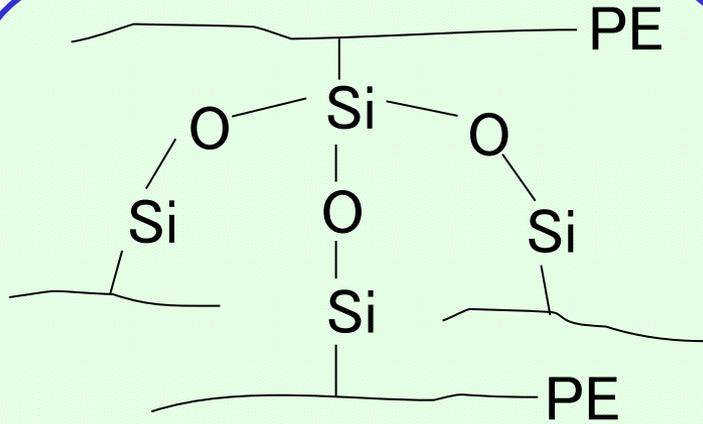


電線被覆材廃棄量

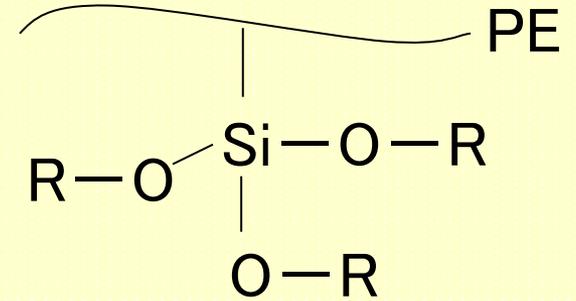


架橋PEの処理方法

超臨界アルコール(ROH)



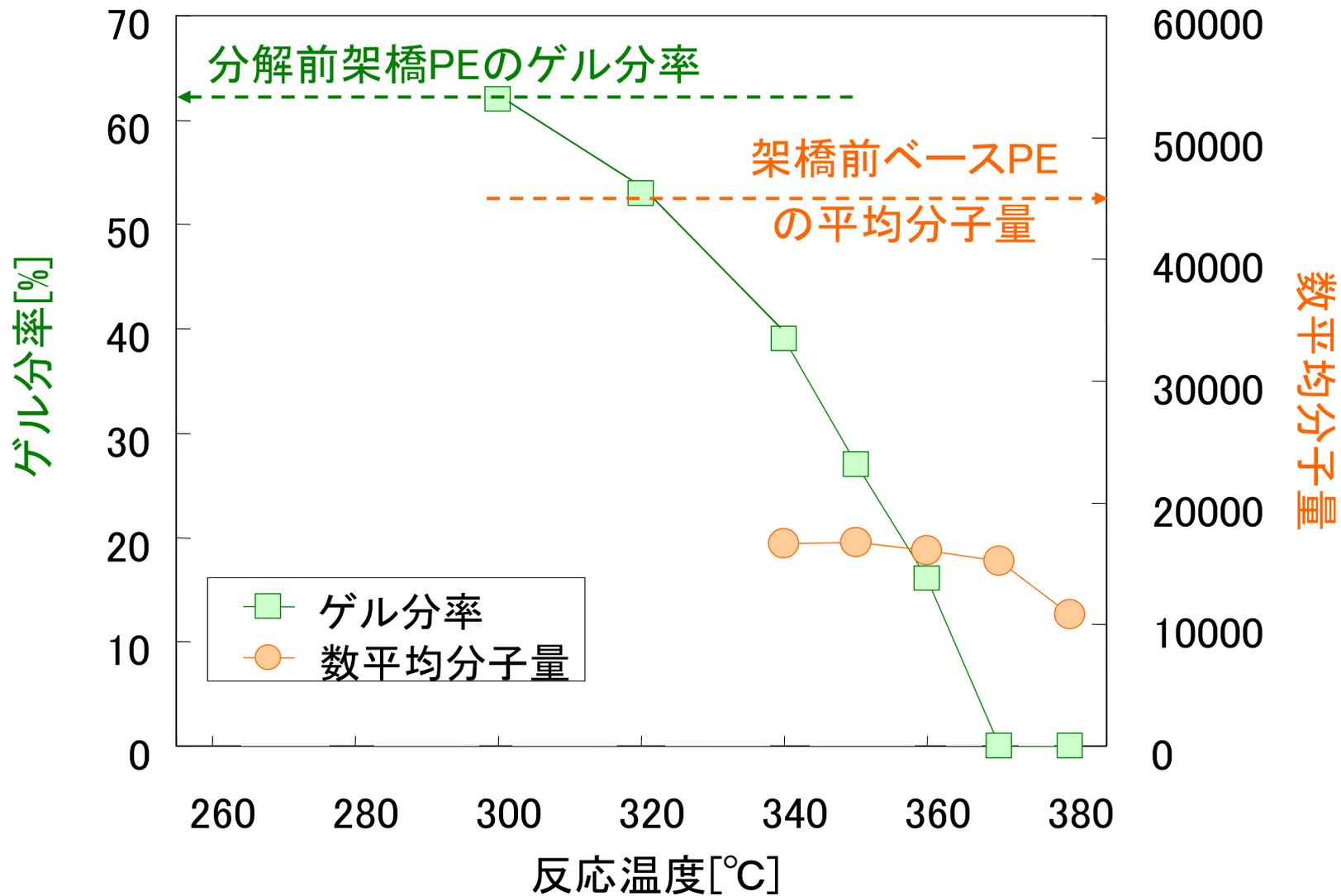
シラン架橋PE
(流動性なし)



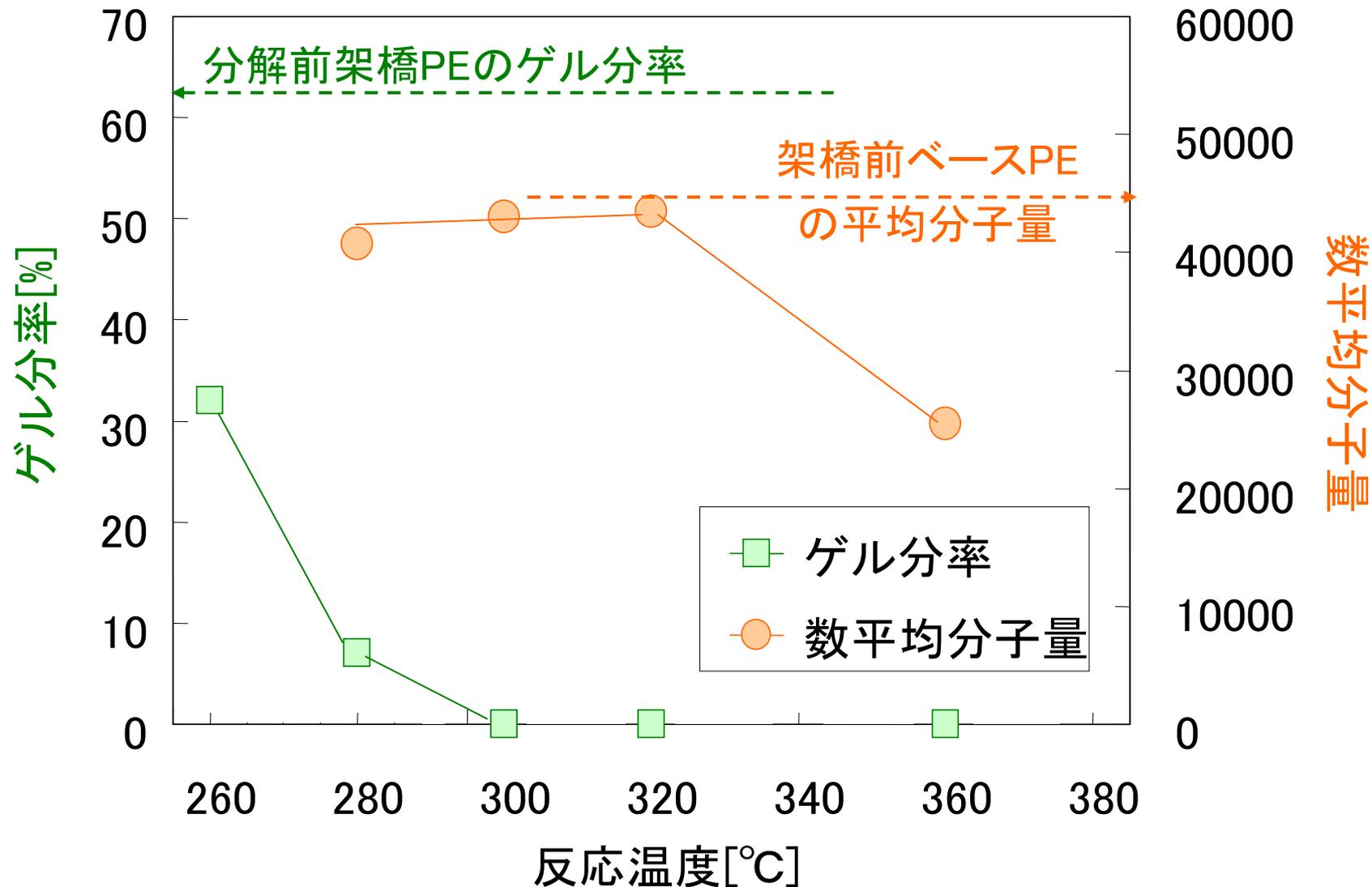
シラングラフトPE
(流動性あり)

架橋反応

シラン架橋ポリエチレンのケミカル/マテリアルリサイクル

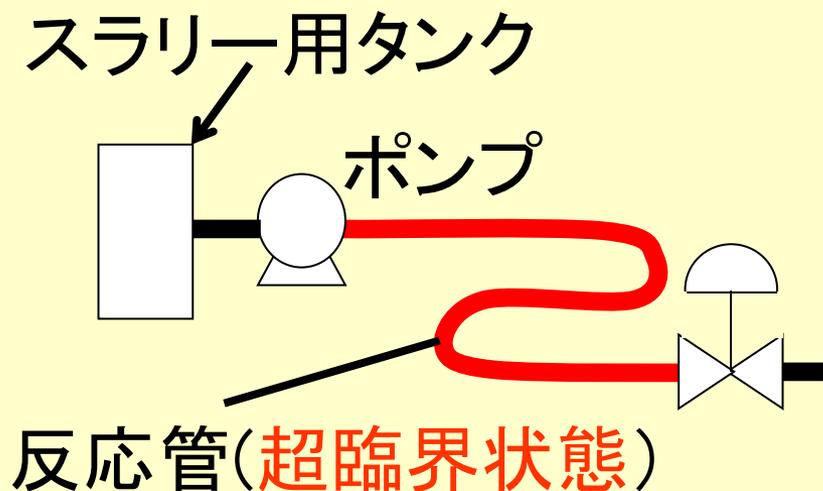


亜臨界/超臨界水により処理した時のゲル分率と数平均分子量の温度依存性(30分)

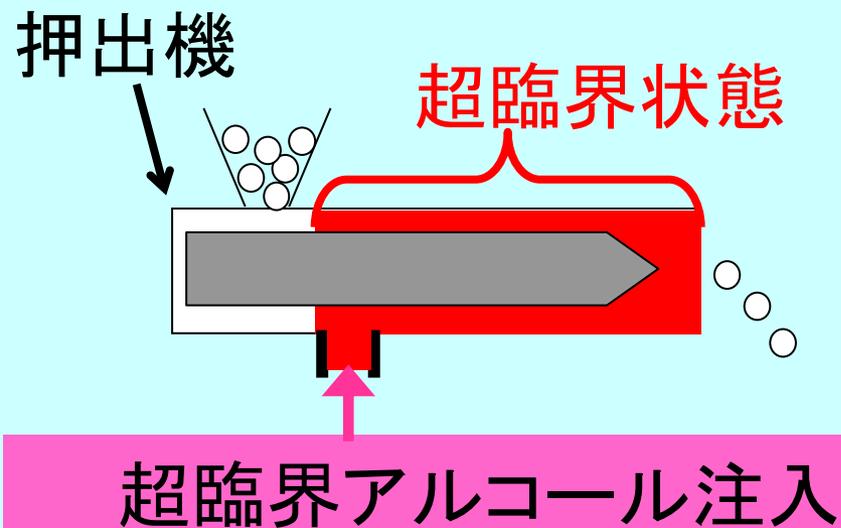


超臨界メタノールにより処理した時のゲル分率と数平均分子量の温度依存性 (12MPa、30分)

従来技術



今回の技術



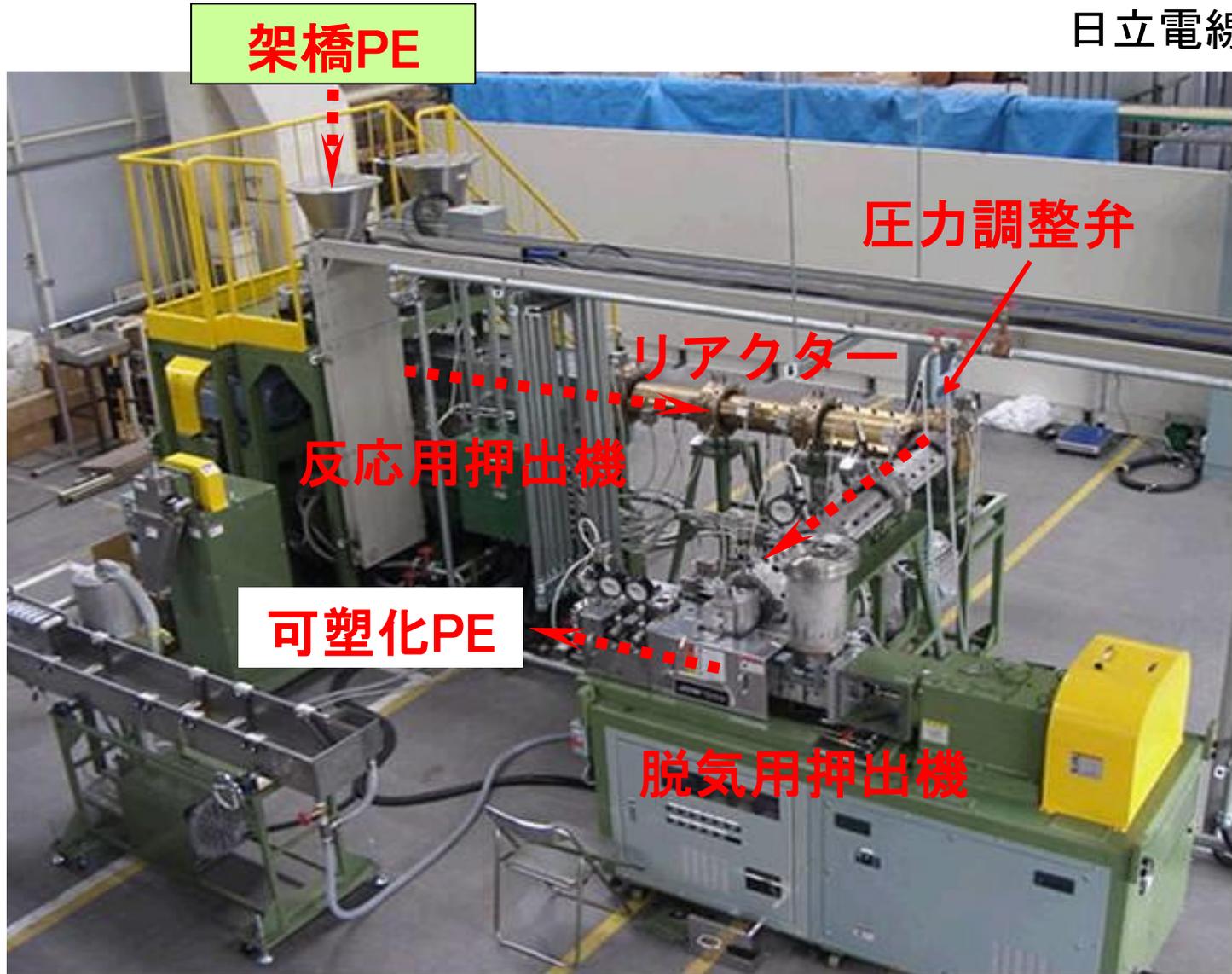
問題点

1. 微粒子化が必要
2. スラリー化のために溶剤が多量に必要

特徴

1. ペレット状で反応装置に供給可能
2. 樹脂に溶剤を注入するので溶剤が少ない

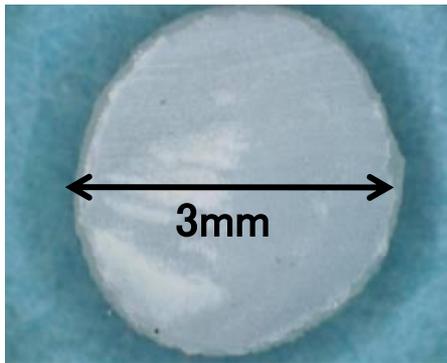
パイロットプラントによる連続処理方法の比較



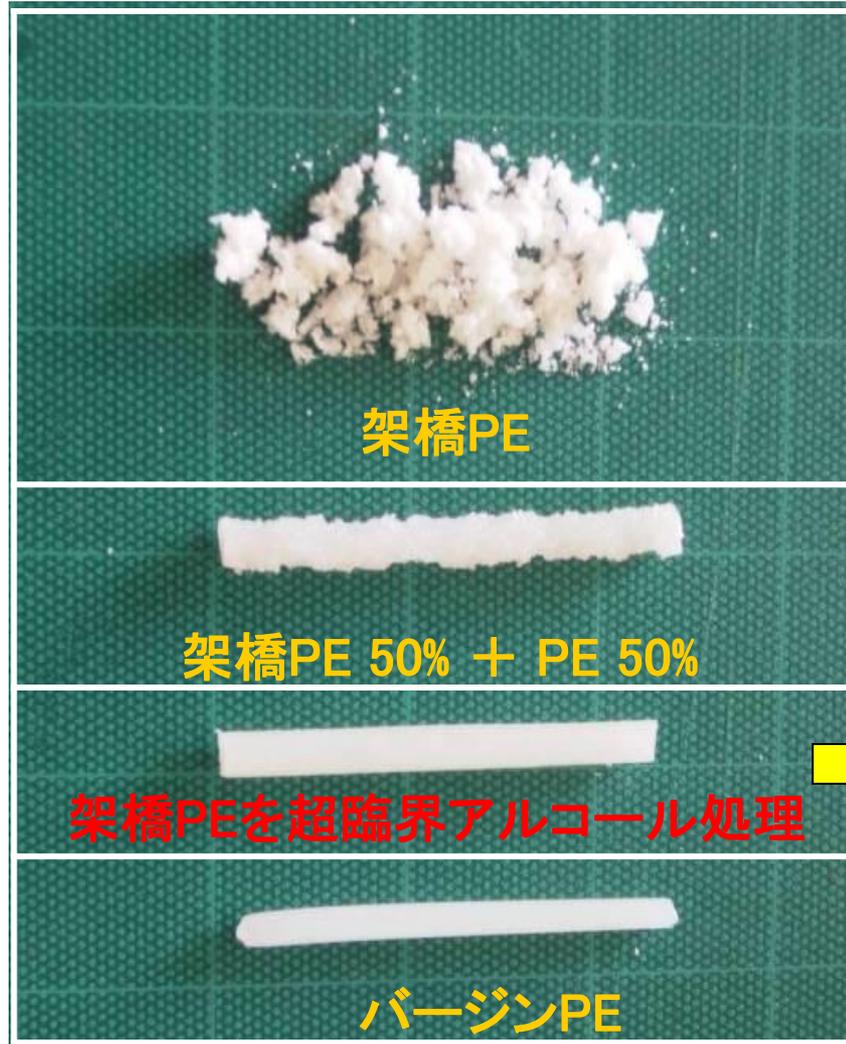
パイロットプラントの外観、架橋PEの流れ



連続処理装置からの
再生PEストランドの吐出



ストランドの断面



架橋PE

架橋PE 50% + PE 50%

架橋PEを超臨界アルコール処理

バージンPE

ケーブル用
PEの規格
を満足

ストランド外観の比較

再生PEの特性

アラミド繊維のケミカルリサイクル

1. 高強度、高耐熱性のケブラー繊維を亜臨界水＋水酸化ナトリウムで分解
2. 2種類のモノマーを高収率、高純度で回収

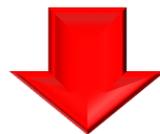
ケブラー繊維とは？

特徴

- ・軽量
- ・耐熱性
- ・高強度・高弾性率
- ・耐切創性
- ・耐磨耗性・非研磨性
- ・耐疲労性

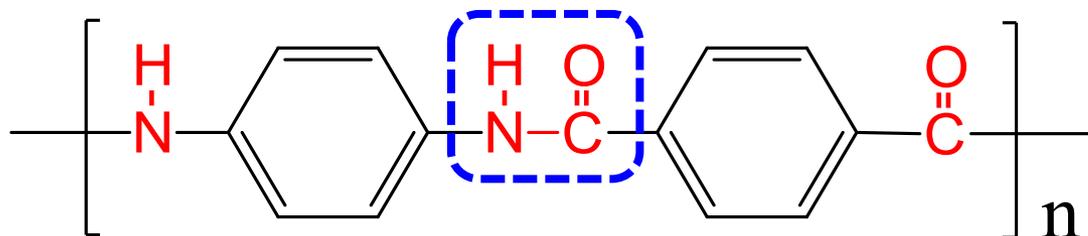
用途

- ・防護服
- ・耐切創手袋
- ・補強建材
- ・光ファイバーケーブル被覆材
- ・クライミングロープ
- ・タイヤコード



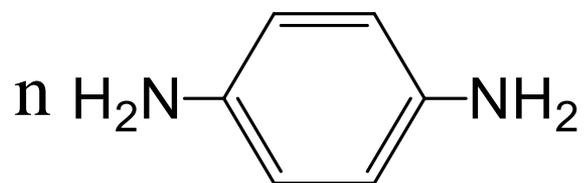
現時点で廃ケブラーは、ほとんどリサイクルされていない。

アミド結合



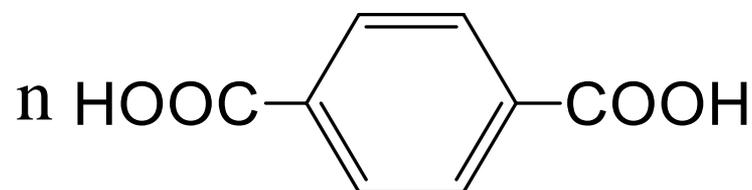
ケブラー

亜臨界水 + NaOH



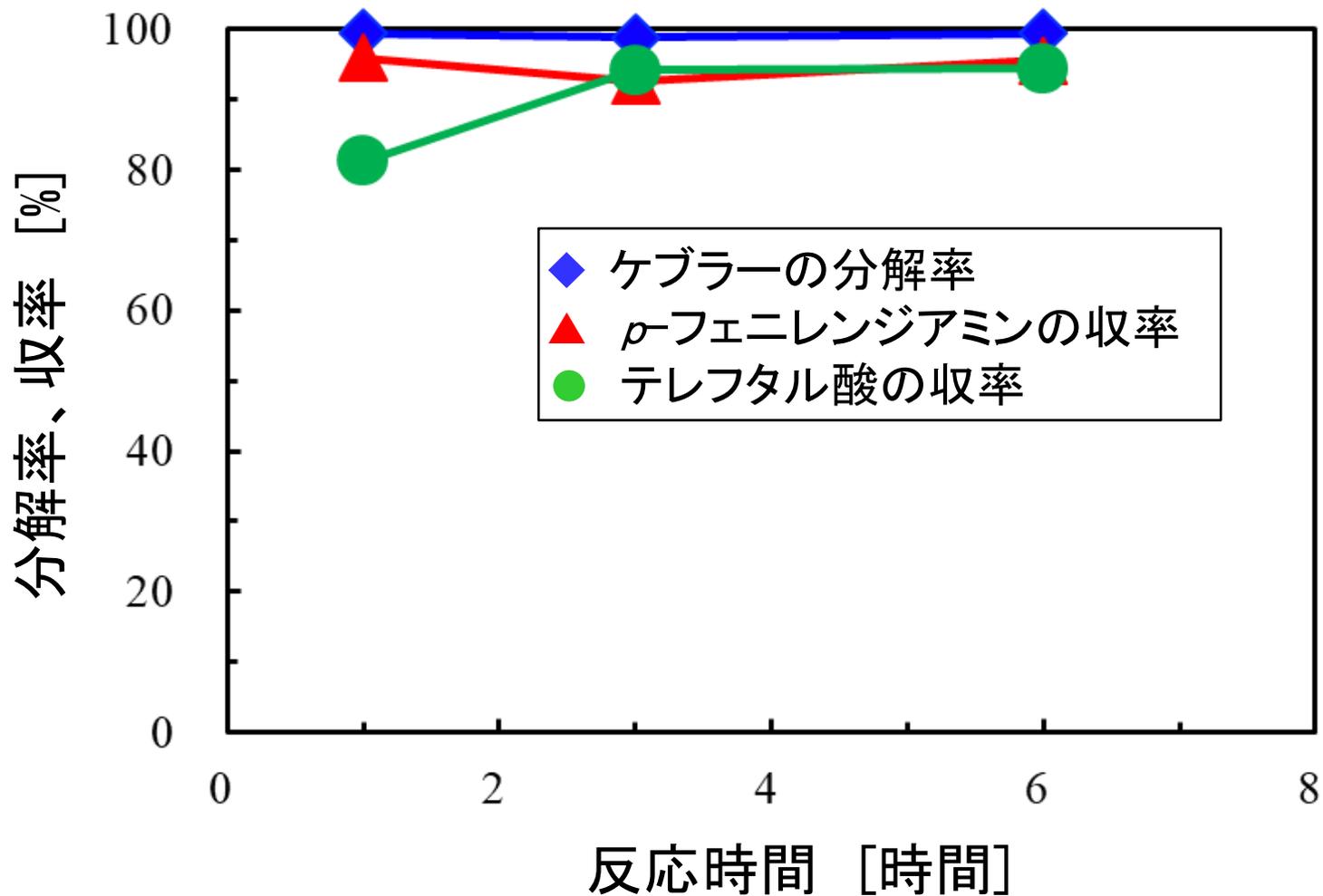
p-フェニレンジアミン
(PPD)

+



テレフタル酸
(TPA)

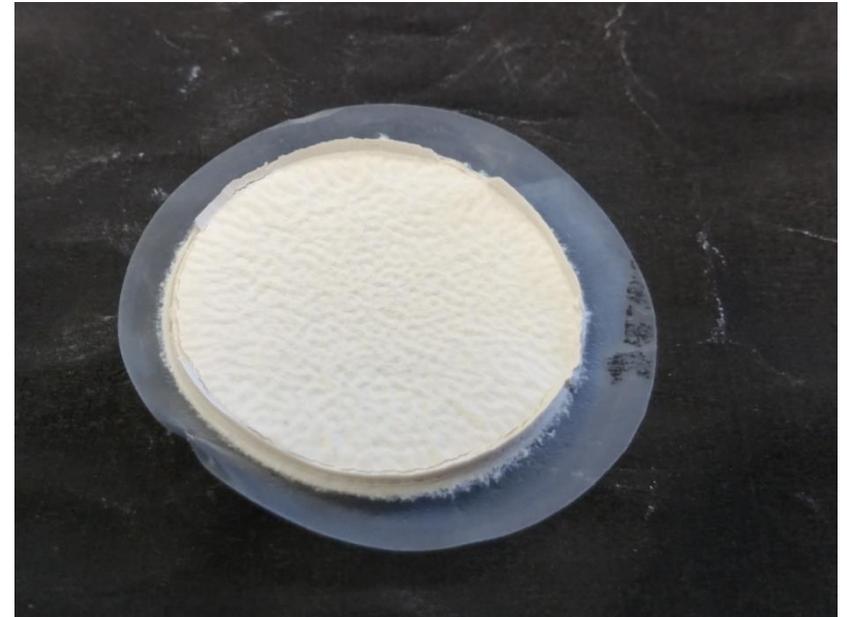
ケブラー繊維の解重合



亜臨界水+NaOHを用いて、250 °C、4 MPa、NaOH 対 ケブラーユニットの仕込みモル比5の最適反応条件でケブラーを分解した時、分解率とモノマー収率の反応時間依存性



p-フェニレンジアミン
(純度99%以上)

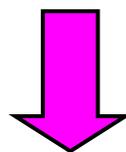


テレフタル酸
(純度99%以上)

ケブラー繊維の加水分解により得られた精製*p*-フェニレンジアミンおよびテレフタル酸モノマー

(1)基礎・基盤研究と応用研究のドッキング
(一気通貫の研究開発)

(2)失敗から学ぶ、同じ失敗をしない
(実績の共有)



産学官連携で技術の死の谷を共に
乗り越える覚悟