

タル[®]接着剤を開発し、実験室で多層包装の分離に優れた結果を得ているが、プロジェクトはまだ進行中で、ラミネート接着剤を含め、さらなる開発によりプラスチックのリサイクル率を向上させ、最終的にPETを食品包装の製造に再利用できるようにし、PE部分は非食品業界向けの新しい包装を製造するための原料として使用することを目指している。PET/PEトレーからモノマーの分離再生フローを示す(図2-8)。



図2-8 PET/PEトレーからモノマーの分離再生フロー

4. 廃プラスチックの脱インキ

今まで印刷インキの付着したプラスチックフィルムの回収は困難であったが、印刷フィルムからの脱インキ技術が開発されている。

4.1 アリカンテ大学

柔軟包装材として用いられているPE、PP、PET、PAフィルムに印刷されたインキの除去方法が、スペインのアリカンテ大学から開示されている¹²⁾。対象となる印刷されたフィルムは、印刷の最初の印刷機調整段階で発生するフィルムで、フィルムの総生産量の5～10%ものロスとなっている。これらは着色フィルムであるため、着色低品位フィルムにしか再生することができない。

着色フィルムの再生工程は、まず巻き取られているフィルムのボール紙製の円筒状コアが除去された後、回転翼式粉碎機で6～14 mmに粉碎され、界面活性剤の投入されている洗浄槽に投入され、脱インキされ、続いて二つの濯ぎ槽で洗浄された後、顔料と洗浄液は、遠心分離機で分離される。洗浄液はリサイクル利用され、インクおよび洗浄溶液残渣を含まない洗浄フィルムはブリケットマシンに供給される。分離された顔料は、植物油と石油由来の鉱油と混合され170～200℃で熱処理された後、分離され、再利用される。分離された油は、反応器に戻されリサイクル利用される。洗浄槽は、pH 11～13にアルカリで調整された水溶液で、界面活性剤が1～5 wt%混合されている。界面活性剤は、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドやドデシルトリメチルアンモニウムブロミドまたはドデシルスルフェートなどである。フィルムの脱インキ処理工程を示す(図2-9)¹²⁾。

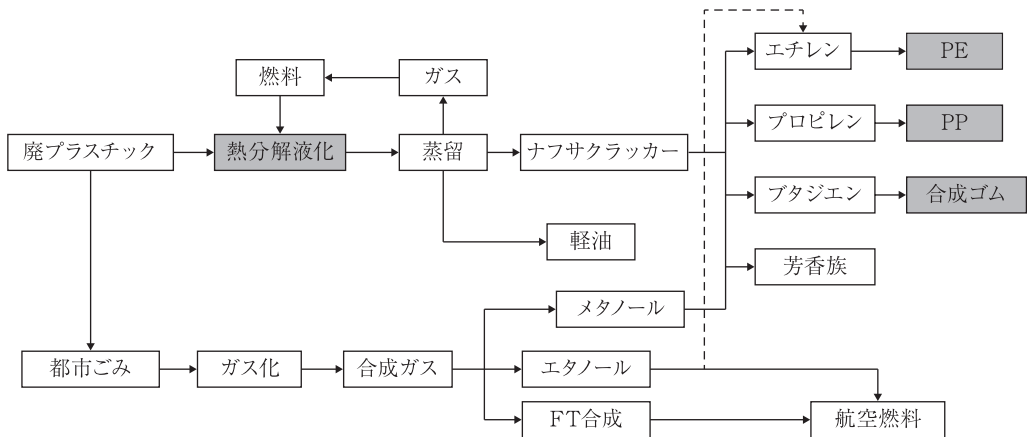


図3-3 廃プラスチックのケミカルリサイクルのルート

2.3 マスバランス方式

欧州ではバイオナフサや廃プラスチック熱分解液化油を原料とした化学品の普及のため、マスバランス方式が提案され世界的に普及している。バイオナフサあるいは廃プラスチック熱分解液化油だけの原料を用いた新たなプラントの建設は、新たな設備投資や管理が必要となり、大幅にコストがアップしてしまうためである。さらに、普及を促進するために、例えば廃プラスチック熱分解液化油と石油由来のナフサ原料とが混合される場合、原料の投入量に応じて、製品の一部に対してその特性の割り当てを行うことができるとしている。ISO 22095 (Chain of custody - General terminology and models) では、マスバランスモデルとは特性 (characteristics) を持つ原料と、持たない原料を加工・流通工程において混合することができ、特性を持つ原料の投入量に応じて、生成物に特性を割り当てられるモデルとされている¹⁾。石油ナフサを80部、廃プラスチック熱分解液化油を20部混合したナフサ原料を用いた場合、廃プラスチック熱分解液化油20部に見合う量の生成した特定の生成物、例えば、エチレンやプロピレンに割り当てができる。割り当ては任意であり、PPだけにすることもできる(図3-4)。

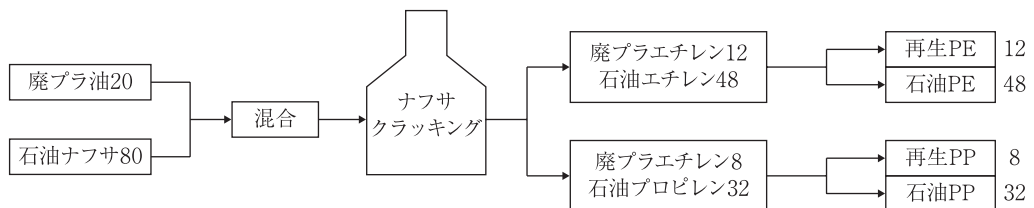


図3-4 マスバランス方式例

1. 解重合

PEやPPは、連鎖移動反応やポリマーの分解反応が生じ、解重合は困難であるが、PSやアクリル樹脂(PMMA)、6-ナイロンなどは、熱によりモノマーへの解重合が可能である。エステル結合しているPETやPLA、PC、ポリブチレンテレフタレート(PBT)などは加水分解またはエステル分解で解重合することが可能である。アミド結合している6,6-ナイロンは酸で解重合することができる。表5-1に解重合によるリサイクルポリマーと開発会社を示し、後述でいくつかの例を紹介する。

表5-1 解重合によるリサイクルポリマーと開発会社(社名は事業開始時名を含む)

ポリマー	廃プラ原料	解重合方法	開発会社
PET	廃PETボトル, 廃衣類	加水分解, グリコリシス, メタノリシス, 酵素など	JEPLAN社, LoopIndustries社, Eastman Chemical社, Carbios社など
PS	廃容器, 発泡ポリスチレン	熱分解	Agilyx社(東洋ステレン社), 東芝プラントシステム社, INEOS Styrolution社
		<i>p</i> -サイメン溶解	Polystyvert社(カナダ)
PMMA	工場内端材	熱分解	三菱レイヨン社(2,000トン/年), 三菱ケミカルグループ社, マイクロ波化学社, Agilyx社(Lucite International社), 三菱レイヨン社&北海道大学, 住友化学社
PUR	廃冷蔵庫, 自動車シート	グリコール分解, アミン分解, 加水分解, 熱分解	三菱電機社, 日立製作所社, 神戸製鋼所社, 長崎大学, 三井化学社&マイクロ波化学社, アークム社
ポリアミド(6-ナイロン)	工場内端材, 廃漁網, ガラス繊維強化ナイロン, カーペット	加熱解重合(H ₃ PO ₄ 触媒など)	東レ社(1950年), 帝人社(1997年), Aquafil社(イタリア), トヨタ自動車社, 日本電装社(研究)
ポリアミド(6,6-ナイロン)	エンジニアリングプラスチック	解重合	Solvay社(ベルギー)
PLA	廃容器	加水分解	Galactic社, TotalEnergies Corbion社
		加熱水蒸気処理	北九州エコ・サポーターズ
		メタノリシス, エチレンジアミンZn(II)触媒	パーミンガム大学&パース大学(UK)
PC	廃PC樹脂	エステル交換	三菱ケミカルグループ社
		シクロヘキサノール中Na ₂ CO ₃ で熱分解(250℃)(BPA)	クリーン・ジャパン・センター*, 日本ビクター社, 三井石炭液化社(小型オートクレーブ)
		超臨界流体法(BPA)	日機装社(研究)
		低温(40~50℃)分解	帝人化成社(松山)実証プラント

4. 廃プラスチック熱分解液化油の生産予測

世界的に廃プラスチックの液化によるナフサラッカーへの投入が行われ始めた。2025年には欧米でそれぞれ80万トン/年を超える予測がなされている。日本の2025年予測は、三菱ケミカルグループ社の2万トン/年と出光興産社の2万トン/年の合計4万トンと少ない。現時点でわかっている海外の廃プラスチック熱分解液化油の生産量予測を示す(図6-4)³⁾。

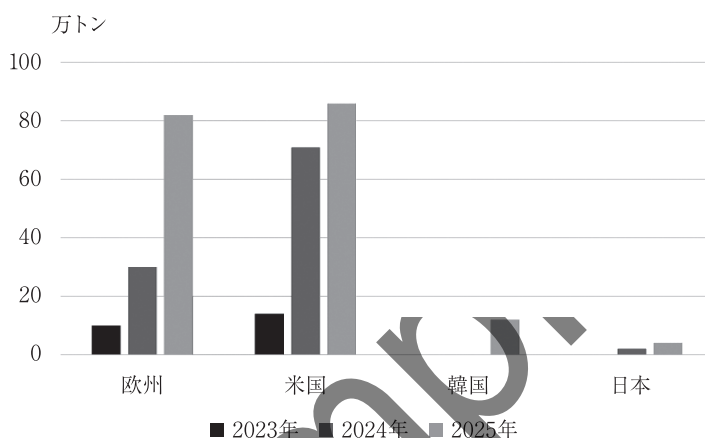


図6-4 海外の廃プラスチック熱分解液化油の生産量予測【文献資料³⁾を基に著者作成】

5. 廃プラスチックの液化プロセス

5.1 廃プラスチックの熱分解プロセス

欧米を中心として多くの廃プラスチックの液化プロセスが開発、工業化されている。もともとは廃プラスチックを液化し、燃料として用いるのが目的であった。開発されているプロセスは、重質油やガス成分の副生を抑制するための均熱加熱プロセスと触媒を用いたナフサ成分の得率を向上させるプロセスである。

5.1.1 Cynarプロセス

UKのCynar社はThermal Anaerobic Conversion Oil (TAC Oil) プロセスを開発している。廃プラスチック処理最大20トン/日(7,000トン/年)の装置がUKで稼働している。生成油はTAC Oilと呼ばれ、軽油は税抜き市場価格€0.924/L(148円/L)に対し€0.396/L(63円/L)で製造できると言われている。廃プラスチックはまず、押出成形され、300～320℃に加熱、熱分解溶解槽に投入されて390～410℃で熱分解される。熱分解溶解槽の上部に設置された接触室

1. ポリオレフィンの解重合

PEの熱による解重合反応は、長鎖ポリマーのランダムな切断反応とオリゴマーの末端部分の低分子化反応が同時に生じ、炭素鎖に沿って分子開裂による末端不飽和分子と末端フリーラジカル分子が生成する。ラジカル分子は水素移動反応により直鎖ジエンとアルケン、アルカンへ変換する。ランダムに切断されるため、エチレンやプロピレンへの解重合は困難である。

2. 熱分解(Battelle Memorial 研究所)

2.1 循環流動層(CFB)

米国のBattelle Memorial 研究所は循環流動層(Circulating Fluidized Bed: CFB)システムによる廃プラスチックの高温迅速熱分解を行っている¹⁾。HDPEからCFBによりエチレンが40 wt%以上回収されている。熱媒体と接触剤には珪砂を用い、1/4インチ以下に細断されたプラスチックを9.07 kg/hでCFB熱分解反応器に導入している。CFBの直径は504 mm、高さは3,050 mmで加熱した珪砂がCFB反応器の下部からスチームと共に導入されている。生成ガスはサイクロンで分離され冷却して捕集されている。珪砂は未反応ポリマーと共に流動床焙焼炉でガスを用いて加熱されリサイクルされている。Ash分は加熱炉の下部から取り出されている。珪砂/ポリマーの重量比は20/1 wt/wt、スチーム/ポリマーの重量比は0.6/1 kg/kgである(図8-1)¹⁾。

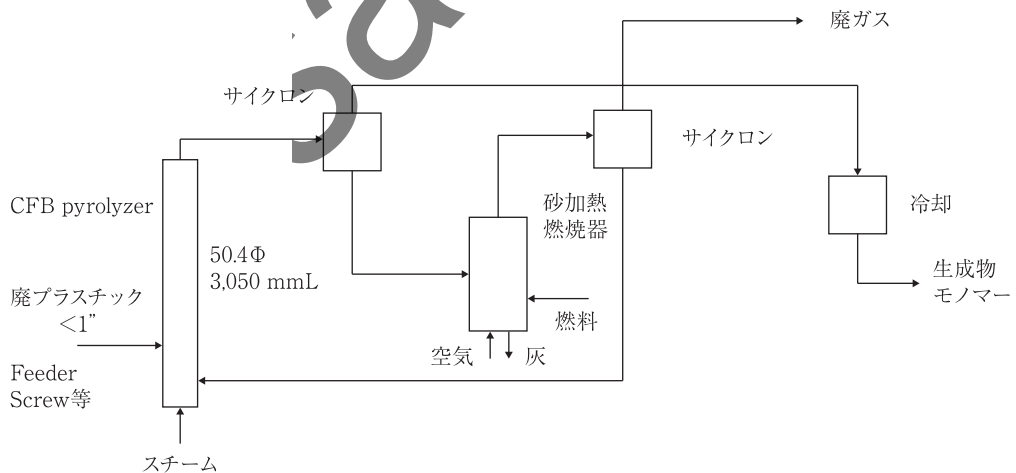


図8-1 Battelle Memorial 研究所のCFBによるポリマーの熱分解フロー
【文献資料¹⁾を基に著者作成】

4.7 合成ゴムの熱分解

ドイツのハンブルグ大学の W. Kaminsky らは700℃以上の間接加熱流動床での廃タイヤの熱分解では、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの化学物質とカーボンブラックを生成することを発表しているが、Continental社製の新品の合成ゴム(主成分はSBRとカーボンブラック)を用いて、エネルギー削減を目的とした低温(500～600℃)における熱分解試験を行っている¹¹⁾。原料に用いた合成ゴムの組成を示す(表10-6)¹¹⁾。原料ゴムは液体窒素で冷却し、平均1～2 mmφに破碎して用いている。試験は流動床反応器を用い流動媒体は0.3～0.5 mmφの石英砂9 kgを用いている。合成ゴムの処理量は(1 kg/h)で、流動ガスは500℃ではH₂OとN₂、550℃と600℃ではN₂を用いている。条件を変えて全ての生成物の詳細を分析している。主生成物はカーボンブラック、スチレンと1,3-ブタジエンである(表10-7)¹¹⁾。500℃でのガス成分は3.5～5.0 m%であるが、550～600℃では9.1～9.2 m%である。液成分は500℃では65 m%であるが、600℃では51 m%に低下している。分解温度を上げるとガスと軽質油、カーボンブラックの収率は増加し、タール留分は減少している(図10-10)¹¹⁾。

表10-6 原料合成ゴム組成¹¹⁾

原料ゴム組成	m%
SBR 1500	50
カーボンブラックN220	27
芳香族oil	3.5
混合ゴム (SBR, NR, BR, …), カーボンブラック	10.0
ゴム化学品	9.7
合計	100

表10-7 合成ゴムの熱分解主生成物¹¹⁾

生成物分布 [m%]	500℃	500℃	550℃	600℃
流動ガス	H ₂ O	N ₂	N ₂	N ₂
ガス	3.5	5.0	9.2	9.1
液成分	65	65	57	51
水	-	0.59	0.50	0.24
カーボンブラック/煤	31	30	34	40
合計	100	100	100	100

2. 廃プラスチックから界面活性剤

廃プラスチックの液化油は直鎖パラフィン留分が多いため、陰イオン界面活性剤である直鎖アルキルベンゼンスルホン酸の原料として使える可能性がある。石油由来ケロシンと廃プラスチック液化留分を比較すると廃プラスチック液化の水素化中間留分の直鎖パラフィン含有量は57.9%と高い(表11-1)⁴⁾。

表11-1 石油由来ケロシンと廃プラスチック液化油の比較⁴⁾

組成	石油由来ケロシン K1 (Sunoco社製)	廃プラスチック液化原料	
		中間留分	水素化中間留分
直鎖パラフィン	24.2	25.5	57.9
総パラフィン	58.0	29.9	72.5
直鎖オレフィン	4.7	28.0	1.7
芳香族	15.0	9.1	6.4
分岐鎖炭化水素	33.8	14.8	20.1
直鎖パラフィン (平均鎖長)	12.4	15.1	15.0

The Procter & Gamble社(P&G社)は、廃プラスチックの液化油を原料とした高級アルコールの製法を提案している。製造フローを示す(図11-1)⁴⁾。

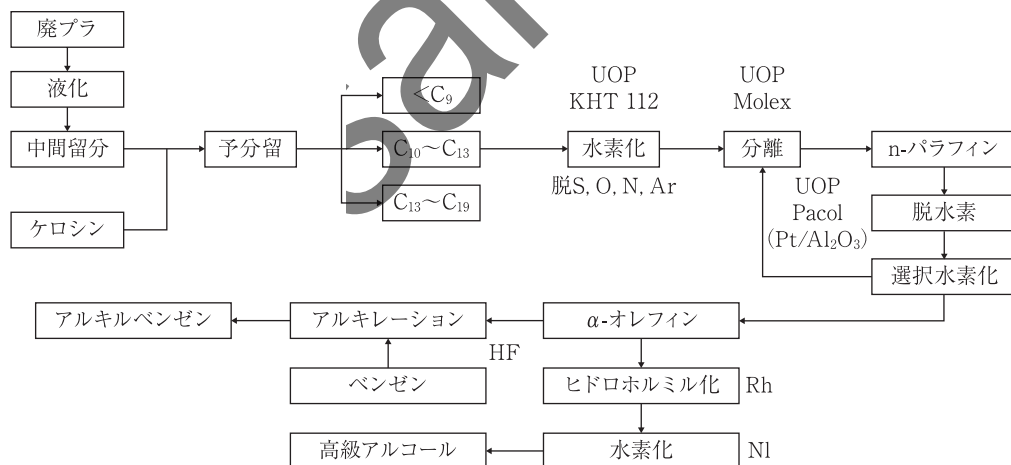


図11-1 廃プラスチック液化油から高級アルコールの製造フロー⁴⁾

3. H-Cycle 社

3.1 OMNI Conversion Technologies 社の水素製造プロセス

2021年にカリフォルニア州で設立されたH-Cycle社は、OMNI Conversion Technologies社(旧・Plasco Conversion Technologies社)によって開発された都市ごみやバイオマスからの水素製造プロセスを展開している⁹⁾。2020年代半ばから後半にかけて商業運転を目指し米国西部で複数プロジェクトを開発中の他、日本や韓国でもパートナーシップを締結し、\$20億の投資可能性を見込んでいる。

H-Cycle社の水素製造技術は、2001年にスペインのカステルガリにある廃棄物施設で試験され、2007～2015年までカナダのオタワで70～100トン/日の都市ごみを用い、商業規模の実証試験が行われた。コア技術の開発には\$3億以上が投資されている。

最初に、廃棄物は10 cm(4インチ)に裁断され、エアロックフィーダーを用い、二つの水平容積式ピストンポンプでシステムに空気が入ることなくガス化装置に投入される。廃棄物は、水平移動火格子ガス化装置でガス化される。精製プロセスから分離されたガスと回収熱によって加熱された酸素と蒸気が、パイルを通して上昇する各火格子に定量導入され、効率的に乾燥と熱分解が行われ、炉内で生成した上昇気流中のチャーは、ガス洗浄システムから回収された微粒子と共に上部のコンバータからプラズマチャンバーに入る。下部セクションでは、酸素を含む湿った加熱ガスが廃棄物をガス化する。CO、H₂、および一部のCH₄を含むガスは、ガス化装置から上昇し、残った無機成分は溶融し、水冷格子を経て下の固形物として回収される。固形物回収容器(SRM)は、OmniSyngasTMを燃料とするバーナーで溶融固体を過熱するのに十分な温度に維持される。追加の酸素と蒸気は、過熱した溶融物の上に噴射ノズルを使用して導入される。酸素が導入されるSRM内では、溶融物の脱炭素化が確実に行われ、溶融物は連続的に出湯され、水で急冷され、不溶解性のスラグとなる。生成したチャーを含む合成ガスは、プラズマ精製チャンバーで、温度を上昇させるために少量の酸素が混合され、プラズマトーチのプルームで、プラズマを使用しない場合よりも低い3,000～4,000℃でタールの99.95%が除去される。次いで、合成ガスは冷却され、水分、微粒子、HCl、硫黄、水銀などの重金属が除去され、高純度の合成ガスが生成される。微粒子はリサイクルされてプロセスに戻され、不溶性の骨材として利用される。都市ごみ250～350トン/日から12～18トン/日の水素が得られる(図12-6)⁹⁾。

プラズマトーチによるタールの分解装置が設置されているOMNI Conversion Technologies社のガス化プロセスを示す(図12-7)¹⁰⁾。