

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 14 日現在

機関番号：32704

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656572

研究課題名(和文) 廃棄プラスチックの熱分解性に優れた植物油とリサイクル技術の研究開発

研究課題名(英文) Development of vegetable oil and recycling method having high dissolubility of plastic waste

研究代表者

佐野 慶一郎 (Sano, Keiichiro)

関東学院大学・人間環境学部・教授

研究者番号：30372105

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円、(間接経費) 570,000円

研究成果の概要(和文)：廃棄プラスチックの不飽和ポリエステル(UP樹脂)の分解性の向上を図るため、菜種油に適合する触媒とその添加方法を開発した。KOHなど計6種の触媒を添加した植物油中で、UP樹脂の熱分解を行った。UPの分解速度は、触媒なしで1.6wt%/minであったのに対し、1.0wt%のKOH添加により、3.6wt%/minまで向上した。触媒を用いてUP樹脂を熱分解した油化物のFTIR分析を行った。分析から触媒の有無によるUP分解物の大きな差異は、確認できなかった。リサイクル技術として、UP分解油からディーゼル燃料の製造を行った。また、UP樹脂の分解反応中の揮発物質を冷却して、フタル酸を分離回収できた。

研究成果の概要(英文)：The catalysts and the addition methods into rapeseed oil were developed to increase the dissolution rate of UP (unsaturated polyester) waste. The dissolution experiments of UP were carried out in vegetable oil added six kinds of catalysts including KOH. The dissolution rate was 1.6wt%/min without catalyst. On the other hand, the dissolution rate was increased to 3.6wt%/min with catalyst. The vegetable oil dissolved UP using catalyst was analyzed by FTIR measurement. The difference of dissolution oil with or without catalyst was not observed. Diesel oil was produced from the vegetable oil dissolved UP as recycling method. Furthermore, the raw material had been collected by cooling of volatilization substance during the dissolution of UP.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：リサイクル 廃棄プラスチック 不飽和ポリエステル FRP 植物油 熱分解 触媒 燃料

1. 研究開始当初の背景

(1) 地球環境保護と資源の有効利用を目的とした廃棄プラスチックのリサイクル化が重要視されている。その事例も多々見られる。  
 (2) その一方で、未だリサイクルされない廃棄プラスチックが多く存在している。特にFRP (Fiber Reinforced Plastics, 繊維強化プラスチック)は、母材が熱硬化性樹脂の不飽和ポリエステル (unsaturated polyester resins, UP 樹脂) やエポキシ樹脂で、且つガラス繊維や炭素繊維の無機物を含むため、リサイクルが困難であり、殆どが埋め立て処分されている。FRPは、ボート、浴室ユニット、水槽、ヘルメットなどの素材として用いられている。現在、国内でFRP製品が大量に生産されていると見積もられている。あわせて生産量とほぼ同量のFRP廃棄物が埋め立て処分されていることやFRP廃船が河川および港湾に多数放置されていることが社会問題となっている。  
 (3) 国内状況を踏まえて、処理困難な廃棄プラスチック・リサイクルの技術開発が必要である。上記の基盤技術として、廃棄プラスチックをバイオマスである植物油 (非食用や廃棄食用油) により、容易に熱分解し、リサイクル処理する新技術が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、埋め立て処分場が逼迫している国内事情を踏まえ、処理困難な熱硬化性樹脂の廃棄物リサイクル技術を開発する。基盤技術として、ガラス繊維強化プラスチックに用いられるUP樹脂の廃棄物をバイオマスである植物油の中で、低温で且つ高速に熱分解できる低エネルギー型のリサイクル方法を開発する。本研究では、あえて熱分解が困難なFRP母材のUP樹脂を廃棄プラスチックの供試材に用いた。

(1) 研究代表者は、以前、熱硬化性樹脂を大気下で高速に熱分解させるのに効果の高い植物油を発見している。この油は中鎖脂肪酸であり、一般の食用植物油に見られない化学構造を一部分で有しており、その化学構造が熱硬化性樹脂の分解を速めるのに役立っていると考えた。本研究では、植物油の化学構造から熱硬化性樹脂の分解性に優れた植物油を定めて利用する新規リサイクル技術を開発する。  
 (2) 廃棄プラスチックの分解性の向上に寄与する重要な因子 (例えば、植物油の種類や脂肪酸の種類、それら配合比) を調査し、明確化する。さらに、その理由を考察する。廃棄プラスチックの高分解性を旨とした油を試作し、UPの分解性に優れた植物油を研究開発する。  
 (3) 廃棄プラスチックの分解性の向上 (分解速度の上昇、或いは加熱温度の低減を図るため、UP分解性に優れた植物油に適合する触媒を研究開発する。  
 (4) 植物油による廃棄プラスチックの分解物は、燃料や化学原料など、石油の代替品にリ

サイクルできる可能性が高い。従って、本処理は廃棄物 (廃棄プラスチックと廃食用油) と植物バイオマス資源をリサイクル事業に有効活用するため、化石燃料の枯渇を実際に抑制することとなる。この未開拓の研究成果を基に、廃棄プラスチック・リサイクルの新しいモデル・プロセスを開発する。

UP分解物のリサイクル技術を考案し、研究開発する本研究の特色は、廃棄プラスチックを分解する溶媒として、石油系合成物の代わりに畑で栽培した植物の油を用いることである。植物油の種類は、非食用植物の亜麻や食用の大豆や菜種、パームなどの絞り油である。廃棄プラスチック分解に用いる食用の植物油は、人々の食生活のために、一度役目を終えた廃食用油の再利用を想定している。

3. 研究の方法

植物油によるUPの熱分解実験FRP母材の試料として、スチレン架橋させたオルソフタル酸系UP母材(ディーエイチ・マテリアル(株)製)を使用した。UPの化学構造式を図1に示す。UP試料は、粉砕機を用いて約0.3cm<sup>3</sup>になるように破碎した。

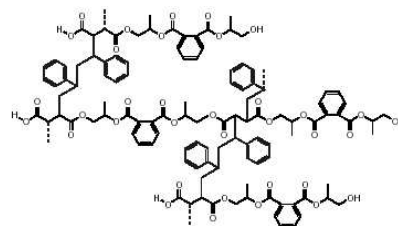


図1 不飽和ポリエステル(UP)の化学構造

実験に用いた数種類の植物油は、全て日清オイリオグループ(株)製を入手した。植物油の主成分はグリセリンに3つの脂肪酸が結合したトリグリセリドである。植物油の化学構造を図2に示す。

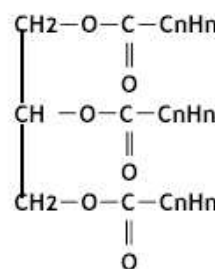


図2 植物油の化学構造 (トリグリセリド)

実験に使用した主な植物油として、過去の研究で用いた従来油の大豆油と菜種油に加え、ヤシ油とパーム油、カカオ油、品種改良した菜種油、サフラワー油、あまに油、ジャトロファ油、さらに、化学変性により分子鎖の長さを短くした中鎖脂肪酸 (ダイエット油) も加

えた。表 1 に実験に用いた植物油の詳細を示す。各植物油に含まれる脂肪酸の割合と各脂肪酸の炭素数と二重結合の数が UP の分解性に影響を与える影響を確認できるように、実験に用いる植物油を選定した。

表 1 用いた植物油の炭素数と二重結合数

供試油		炭素数	二重結合	炭素数	二重結合	炭素数	二重結合	炭素数	二重結合	炭素数	二重結合
長鎖の影響	植物油	12.0	14.0	16.0	18.0	18.1	18.2	18.3			
	ヤシ油	47.0	18.0	9.5	2.9	6.9	0.2				
	パーム	0.2	1.1	43.1	4.5	40.7	9.7				
	カカオ		0.1	25.6	34.6	34.7	3.3				
	菜種 (品種改良)			8.2	2.1	85.5	4.4	0.6			
	サフラワー			6.8	2.5	12.6	77.4	0.1			
	あまに油			6.6	2.9	14.5	15.4	60.6			
従来油											
	大豆			10.4	4.0	23.5	53.5	8.3			
	菜種			3.9	1.8	57.9	21.8	11.3			
短鎖	化学変性油		炭素数	二重結合	炭素数	二重結合					
	植物油	ダイエット油	8.0	10.0	75.0	25.0					

植物油による UP の分解実験は、ステンレス製反応容器を用いて回分式で行った。実験に用いた反応装置を図 3 に示す。反応容器に定めた重量の UP、植物油および触媒を投入し、大気下で所定温度まで加熱したのち所定時間過熱し、樹脂の分解を行った。

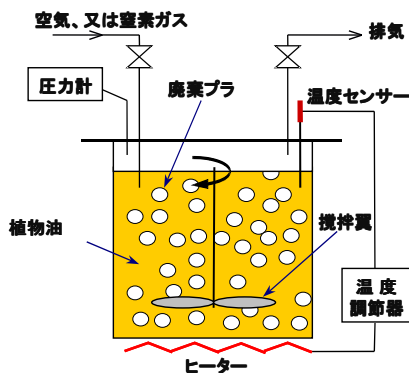


図 3 廃棄プラスチックの分解装置

#### 4. 研究成果

(1) 各植物油中での UP の熱分解性を調査した。50g の UP を 150g の植物油 (油温 325 ± 5°C) の中に投入し、加熱反応を 90 分間行った後、UP が分解 (液化) した重量を計り、分

解速度を求めた。従来油の大豆油と菜種油に加え、ヤシ油とパーム油、カカオ油、品種改良した菜種油、サフラワー油、あまに油、ジャトロファ油等、どの油も分解速度は約 1.0 ± 0.2wt%/min 度であった。例えば、菜種油を用いた場合、UP の分解速度は 0.9wt%/min であった。しかし、その一方で、唯一、中鎖脂肪酸を用いた際、UP の分解速度は 5.0wt%/min と非常に高い値になった。このことは、中鎖脂肪酸は、他の植物油よりも小さく、液相中での油脂分子が固体の UP や反応中間物と接触し、反応する確立が高いためと推測した。  
 (2) 菜種油に中鎖脂肪酸の添加割合を増やした際の UP 分解速度 (対数値) の変化を図 4 に示す。中鎖脂肪酸の増加に伴い著しく UP の分解速度が向上することがわかった。従って、UP の溶媒として分子量の小さい油脂を用いることで、UP の分解速度を向上させることができると考えられる。しかし、中鎖脂肪酸の短所として、分子量が小さいため加熱に伴う蒸発量が多く、大気下で引火しやすい。また、高価である点が挙げられる。

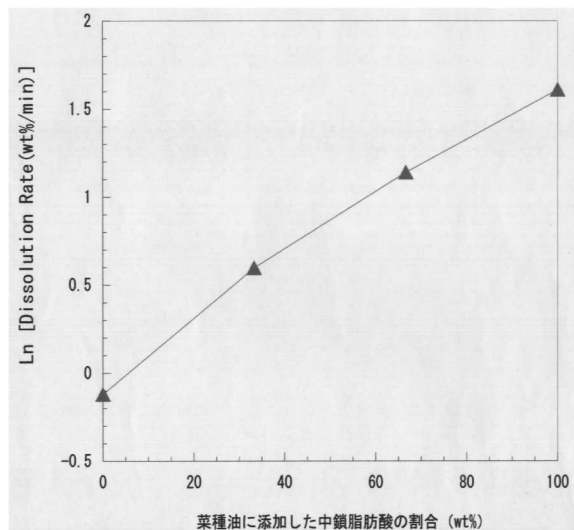


図 4 中鎖脂肪酸の混合油中での UP の分解性

(3) 触媒の添加量に対する UP の分解速度を図 5 に示す。触媒として、KOH と NaOH、K3P04nH2O を用いた。320°C の菜種油 150g 中で 50g の UP が全て分解液化する時間を計測して、分解速度を求めた。NaOH の添加による UP 分解速度の変化は見られなかった。K3P04nH2O の添加量の増加に伴い、UP 分解速度が上昇する傾向が見られた。触媒無しでの UP 分解速度が 1.6wt%/min であるのに対し、K3P04nH2O を 0.74wt%/min 添加すると分解速度は 2.2wt%/min まで上昇した。KOH の添加に伴い、著しい UP 分解速度の上昇が見られた。KOH を 1.0wt%/min 添加すると分解速度は 3.6 wt%/min まで上昇した。従って、植物油に触媒として KOH を添加することで、UP の分解速度を大きく向上させることができる

わかった。

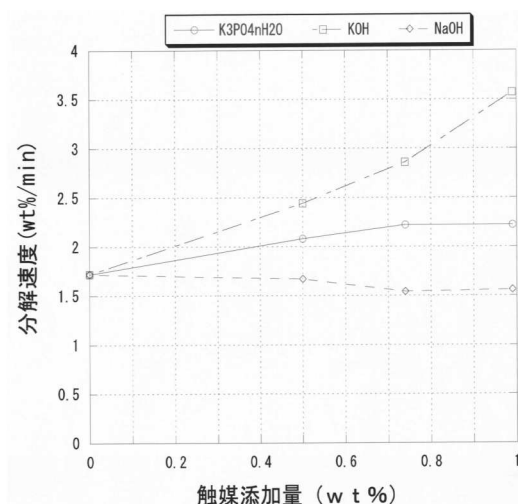


図5 触媒の添加量に対するUPの分解速度

なお、触媒を用いてUP樹脂を熱分解した油化物のFTIR分析を行った。分析から触媒の有無によるUP分解物の大きな差異は、確認できなかった。

(4) リサイクル技術として、UP分解油からディーゼル燃料の製造を行った。また、UP樹脂の分解反応中の揮発物質を冷却して、フタル酸を分離回収することができた。中鎖脂肪酸油を用いてUPの分解速度を高めることで、フタル酸の回収速度も上昇した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 2 件)

- ① Keiichiro Sano and Renate Luetzkendorf, oral presentation, “Innovation and Recycling of Fiber Reinforced Plastics on the basis of environmental conservation”, The 2nd International Conference on Materials, Energy and Environments (ICMEE '13), (9th Aug. 2013). Yokohama
- ② Keiichiro Sano, “Innovation of fiber reinforced plastic in consideration for environment”, invited oral lecture, Biobased / sustainability, conference green projects in composites, Innovative Composites Summit, (27<sup>th</sup> June 2013). SUNTEC Singapore

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

佐野 慶一郎 (SANO, Keiichiro)  
関東学院大学・人間環境学部・教授  
研究者番号：30372105

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：