

平成25年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「情報家電用自然由来ポリエステル系樹脂配合プラスチック材料の
過熱水蒸気を用いた新規マテリアルリサイクル技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成26年 3月

委託者 経済産業省近畿経済産業局

委託先 一般財団法人バイオインダストリー協会

目 次

第1章 研究開発の概要	1
1 - 1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1 - 2 研究体制	3
1 - 3 成果概要	6
1 - 4 本研究開発事業の連絡窓	9
第2章 本論	9
2 - 1 サブテーマ :大型過熱水蒸気処理装置の開発	9
2 - 2 サブテーマ :マテリアルリサイクル技術の確立	11
2 - 3 サブテーマ :技術の水平展開	12
2 - 4 サブテーマ :過熱水蒸気による自然由来ポリエステル樹脂の加水分解機構の解析	13
第3章 全体総括	17

第1章 研究開発の概要

1 - 1 研究開発の背景・研究目的及び目標

本研究開発は、“中小ものづくり高度化法”、及び“中小ものづくり高度化指針”の“プラスチック成形加工に係わる技術”に関する事項において、達成すべき高度化目標として川下産業である情報家電事業者が抱える課題及びニーズ、即ち“環境対応”が指摘されており、具体的には“マテリアルリサイクル”や“自然由来プラスチックや生分解性ポリマーの導入”が挙げられていることに対応している。

(1) 研究開発の背景

家電リサイクル法(略称)が施行されて以来、大手家電メーカーのリサイクル技術は進み、情報家電に含まれる鉄類、銅、アルミ、ガラスなどは高純度回収して再び素材原料に戻して再利用されるが、大量に消費される家電における素材構成の約 20～40 %を占めるプラスチックに関しては、大手家電メーカーが解決に向けて注力しているにもかかわらず、経済的、技術的問題からマテリアルリサイクル(以後“MR”)がほとんど進んでいない。

(2) 研究開発の動向と課題の所在

低炭素社会への移行を基本とする国の政策との整合性を確保する観点から、近年情報家電の筐体や部材においてバイオマス等自然由来のプラスチック(BP)の活用が図られ、家電製品、複写機及びファックスを兼ね備えたネットワーク機能をもつオフィス情報機器、また携帯電話器などで ABS(アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂)や PP(ポリプロピレン)樹脂へ代表的な BP である PLA(ポリ乳酸)を導入した複合材料や、PLA の PC(ポリカーボネート)やケナフ繊維との複合化材料が使用されている。しかしながらこれ等複合材料では汚れや異種のプラスチックの共存が無い場合であっても、長時間にわたる使用期間中に大気中の水分による PLA 側の劣化が進行するために、回収した複合材料のままで「質の高い MR”(“水平リサイクル”)原料として使用することは出来なかった。

(3) 研究開発の目的

そこでポリエステル系 BP を導入した情報家電製品筐体や部材に対して、過熱水蒸気(常圧・100 超水蒸気;以後“SHS”)によってポリエステル系樹脂のみ加水分解を加速させて回収した後に新樹脂へ再生し、同時に石油系プラスチックを劣化させず回収し、併せて再度情報家電製品筐体や部材として再使用する新規かつ高度な MR 技術を開発する(図 1.1.1)。

(4) 研究開発の目標

これにより、情報家電製品の筐体や部材において、年々増加するポリエステル系 BP 資材を導入したプラスチック材料の高度な MR 技術を開発し、二酸化炭素排出及び原油使用量を大幅に削減する MR システムを実現する。具体的には、一例として石油系プラスチックである PP(70%) / ポリエステル系 BP プラスチックの代表であるポリ乳酸(PLA 30%)複合プラスチック材料について、焼却処分対比で 25%の二酸化炭素排出量、及び原油使用量の削減を目指す。

(5) 研究開発の具体的な取り組み(課題設定)

以下の5つのサブテーマを設定して目標達成に取り組んだ。

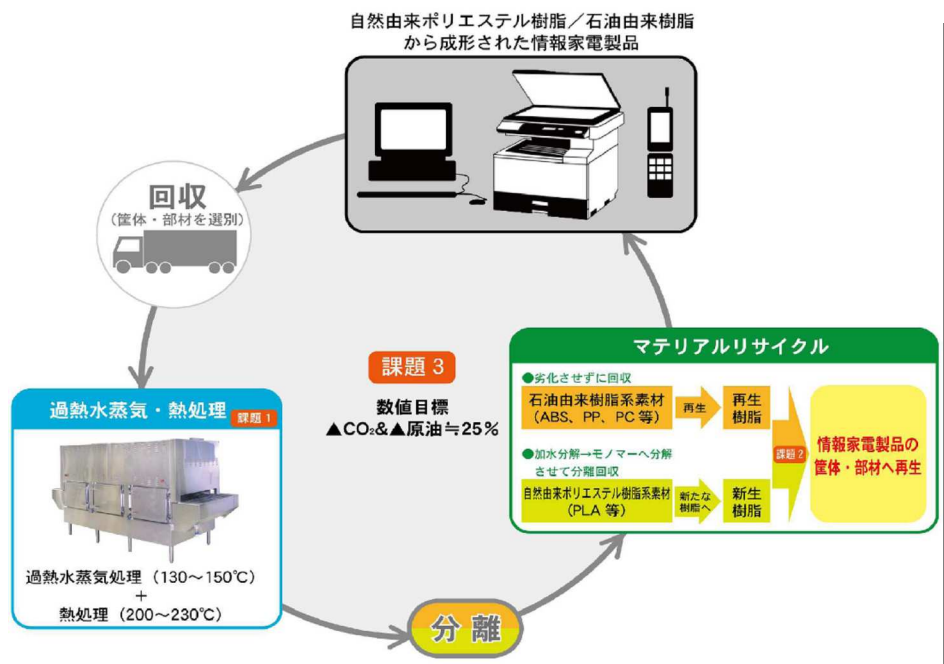


図 1.1.1 本研究開発技術実現時のマテリアルリサイクル・システム (イメージ)

サブテーマ 1：大型過熱水蒸気処理装置の開発

PLAとPPやABS樹脂等石油由来樹脂との複合系資材(いわゆる“アロイ”資材)を対象として、高温(130～280 程度)過熱水蒸気を発生させ、温度と蒸気量を最適制御することにより加水分解反応の加速処理を可能とする装置の設計と試作を行う。

具体的にはBPとしてはPLAを、石油由来樹脂としてはPPを選定して、PLA/PP系アロイ資材を対象に、初年度(平成23年度)、次いで次年度(平成24年度)の試作・試運転・性能評価を通して得た知見を活かして最終年度(平成25年度)においては量産型機へ仕上げる事とし、目標値としては資源・環境負荷及び全生涯コストの観点から以下とする：

- (a) 目標とする加水分解指標：自然由来ポリエステル樹脂の重量平均分子量 2万
- (b) 処理に伴うユーティリティ負荷 4.0 kWh/kg - 樹脂
- (c) 製造コスト：加圧装置の 1/2 以下
(¥2千万台 / 加圧型装置の場合 ¥1千万台 / 開発装置)

サブテーマ 2：マテリアルリサイクル技術の確立

PLA/PPアロイ系資材に対してPLAとPPを分離回収・再生してMR原料としての最適化を図る。

具体的には情報家電メーカーのニーズに対応して技術的目標値を以下とする。即ち、再生PLAに対しては

- (a) 新生樹脂としての重量平均分子量 10 万
- (b) 情報家電メーカーに特化させた仕様

更に、回収PPに対しては

- (a) 劣化させずに回収する樹脂の重量平均分子量 10 万(若しくは対応する溶融粘度の設定)
- (b) 情報家電メーカーに特化させた仕様

とした。

サブテーマ Ⅱ：技術の水平展開の検討

サブテーマ Ⅱ の成果を自動車内装部材、更には易加水分解基を有するバイオマス由来材料や、震災由来の船舶系ガレキを構成するガラス繊維強化不飽和ポリエステル樹脂成形加工品等への展開を可能せしめる技術を完成させ、本サポインで開発した技術の体系化を図る。

具体的には PLA に次いで関心が高まっているバイオ PET(ポリエチレンテレフタレート)等 PLA 以外の自然由来ポリエステル樹脂への適用性を拡大すると同時に、各種バイオマスの形態制御等への SHS 処理による応用が注目されていることから、この種の多様な展開により本技術の完成度と適用性を高め、総合的な経済性獲得を目指すために技術的目標を以下とする：

- (a) PLA 以外のポリエステル系樹脂(バイオ PET や繊維強化樹脂等)への適用技術確立
(PLA とは異なる加水分解特性を持つポリエステル樹脂への適用技術の獲得)
- (b) 各種バイオマスの形態制御等への適用性調査

サブテーマ Ⅲ：過熱水蒸気による自然由来ポリエステル樹脂の加水分解機構の解析

サブテーマ Ⅲ で開発した装置を使用した PLA やバイオ PET 等 BP の SHS による加水分解機構の特徴を、通常の加水分解機構との対比において明らかにし、本技術システムの確立に寄与する。

サブテーマ Ⅳ：新規リサイクル・システムの設計

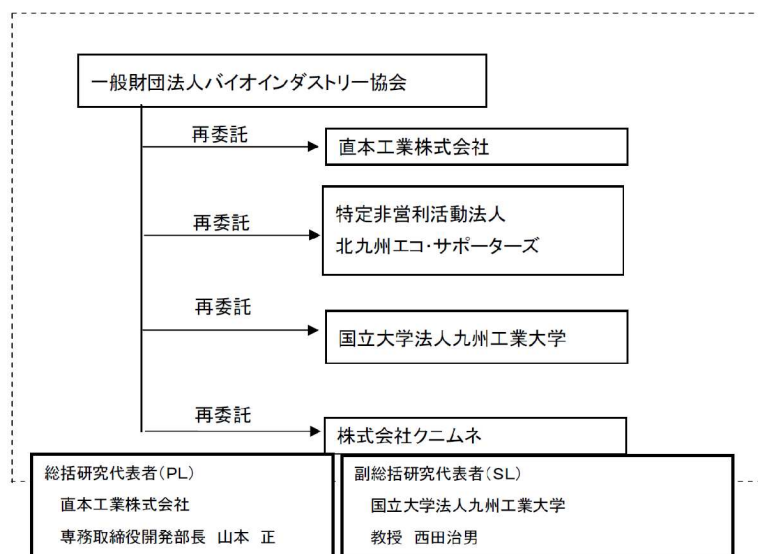
資源・環境負荷及び全生涯コストの観点から、サブテーマ Ⅱ ～ Ⅳ で得られた成果を基に LCA(ライフ・サイクル・アセスメント)による資源環境負荷評価、及び LCC(ライフ・サイクル・コスト)による経済性評価を進め、枯渇性資源及び温室効果ガス排出量の 25%削減と採算性を両立させる要件を抽出し、経済性を持つシステムの設計・提言を図る。 具体的には、

- (a) 枯渇性資源節約及び温室効果ガス削減(焼却処分対比で▲25%)を実現するシステムの要件確定
- (b) 全生涯コストに基づく経済性(リサイクル資材コスト:既存新材の 1.5 倍以下)を持つシステムとする。

1 - 2 研究体制

(1) 研究組織

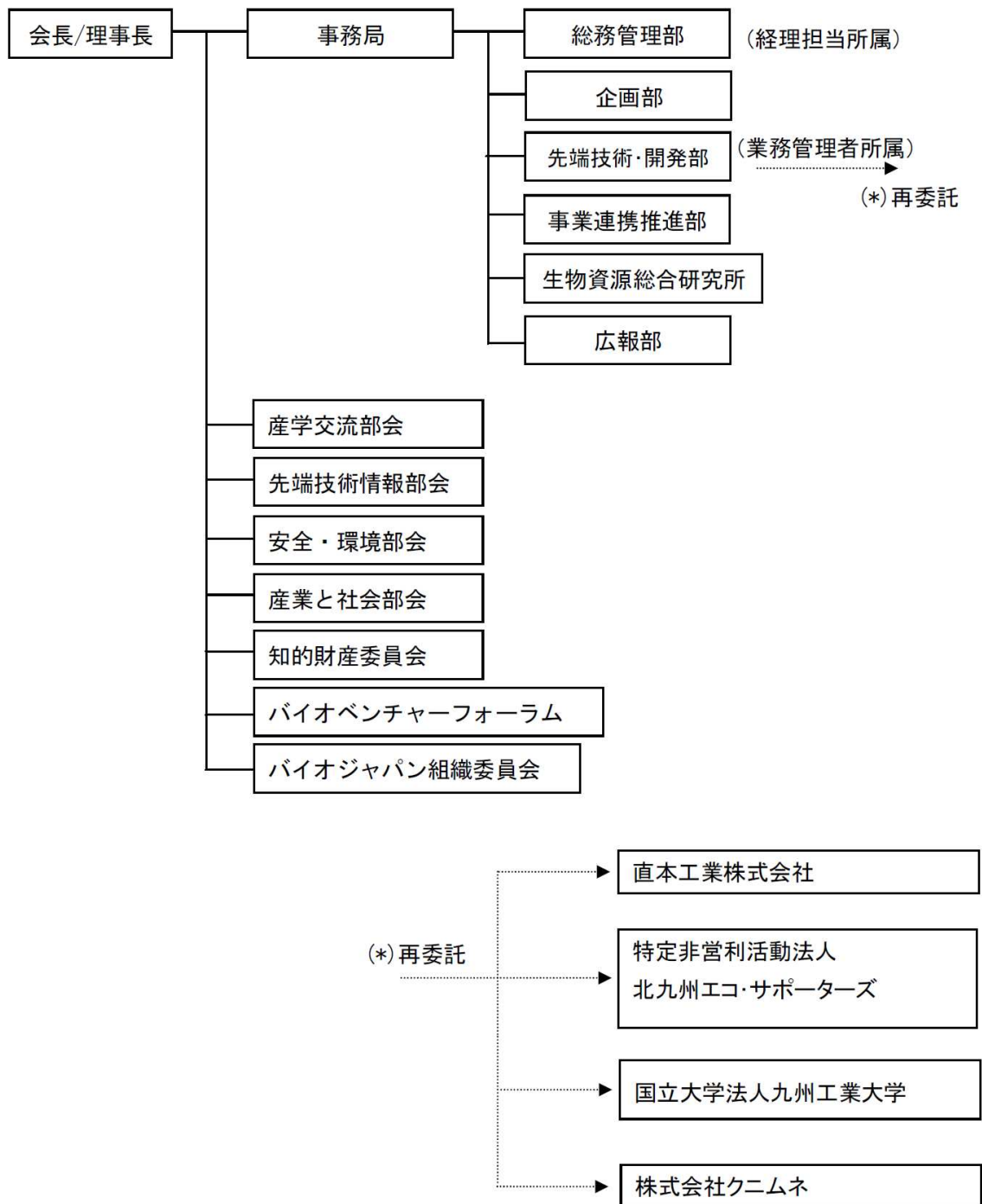
1) 研究組織(全体)



2) 管理体制

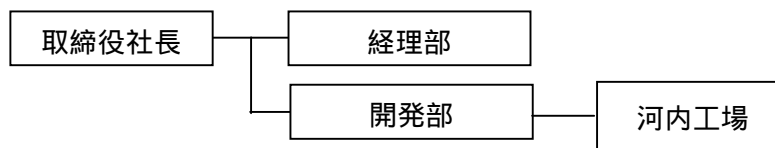
事業管理機関

[一般財団法人バイオインダストリー協会]

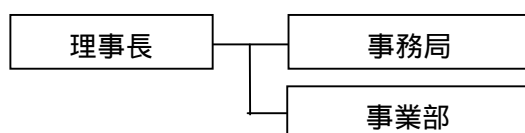


(再委託先)

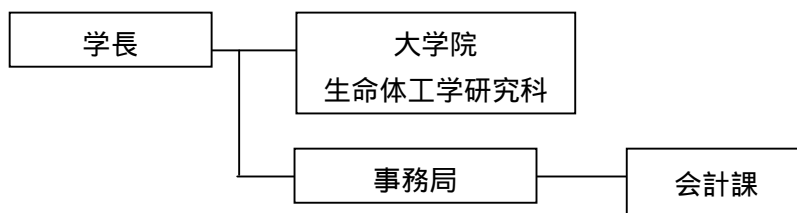
直本工業株式会社



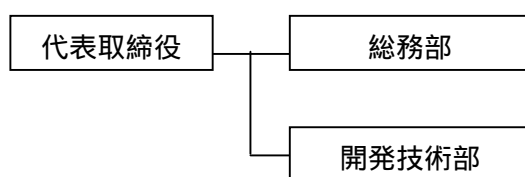
特定非営利活動法人北九州エコ・サポーターズ



国立大学法人九州工業大学



株式会社クニムネ



(2) 管理員及び研究員

【事業管理機関】一般財団法人バイオインダストリー協会

管理員

氏 名	所属・役職	実施内容 (サブテーマ番号)
大島一史	先端技術・開発部 担当部長	プロジェクト管理運営
松田幸久	先端技術・開発部 担当部長	"
清水由美	企画部・研究員	"

研究員

氏 名	所属・役職	実施内容 (サブテーマ番号)
大島一史(再)	先端技術・開発部 担当部長	
松田幸久(再)	先端技術・開発部 担当部長	

【再委託先研究員】

直本工業株式会社

氏 名	所属・役職	実施内容 (サブテーマ番号)
山本 正	開発部 専務取締役・開発部長	, , , , ,
大山敏弘	河内工場 設計部 部長	
荒川政法	河内工場 設計部設計課 課長(平成23年度のみ)	
中垣眞一	河内工場 設計部設計課 課員(平成23年度のみ)	
金岡明男	河内工場 設計部設計課 課員(平成23年度のみ)	
俵谷 勝	河内工場 電子機器部 部長	

山内知宣	河内工場 電子機器部 主任	
石嶋直樹	河内工場 技術部 部員(平成24年度以降)	
山本則昭	河内工場 生産管理部 部員(平成24年度以降)	, ,
川田ふみ	河内工場 生産管理部 部員(平成24年度以降)	, ,

特定非営利活動法人北九州エコ・サポーターズ

氏 名	所属・役職	実施内容 (サブテーマ番号)
永田浩一	事務局 事務局長兼事業部長	, ,
田中智子	事務局 局員(平成23年度のみ)	,

国立大学法人九州工業大学

氏 名	所属・役職	実施内容 (サブテーマ番号)
西田治男	大学院生命体工学研究科教授	, , ,

株式会社クニムネ

氏 名	所属・役職	実施内容 (サブテーマ番号)
長澤次男	開発技術部 部長	,

(3) アドバイザー

川下産業側としての情報家電メーカーから筐体・部品構成樹脂の「水回りサイクル」技術専門家、PLA系樹脂加水分解物のMRに詳しい専門家、PLA合成技術専門家、更にPLA製容器回収再生システムに詳しい専門家をアドバイザーに迎えて、委員会やサンプルワークの際に、アドバイスを得的仕組みとした。

1 - 3 成果概要

前述のサブテーマ ～ の取り組み成果概要を以下に示す(詳細は第2章)。

(1) サブテーマ : 大型過熱水蒸気処理装置の開発

課題を、装置の基本設計、及び試作と、試運転・性能評価(含・課題抽出)の2件に細分して取り組んだ。

- 1: 基本設計と試作

BPのSHSによる効率的な加水分解反応促進装置の仕様を小型実験機による知見から設定し、処理規模を50kg-資材/バッチとした基本設計の下で一次試作機を製作し(平成23年度)、後述の試運転・性能評価を基に作業性・省資源性を加えた改造設計の下で二次試作機(一次試作機改造機)を製作した(平成24年度)。最終年度(平成25年度)には、この装置の試運転・性能評価結果を基に量産型機への改造を行った。具体的には量産機として欠かせない省電力性・作業性・コ

ストダウンを目指して以下の処理能力を持つ量産プロトタイプ機を開発した：

- サイズ：

装置本体：1470W+配管スペース×1500D×1820H

処理槽内：645W×1080D×1450H(トレーを2列×22段にセット可能)

- 処理能力：50kg(コップ状)、50～60kg(チップ)

- 処理温度域：100～280

- 標準資材とした PLA 容器($M_w = 8.4 \times 10^4$)を $M_w = 2 \times 10^4$ へ加水分解させる迄の

処理時間事例：凡そ2時間(135)

- 供給水蒸気量：max.70kg/H(調整可)

- 過熱水蒸気発生方式：スーパー・ヒーター伝熱方式

- 定格消費電力：50kW(出力調整可)

- 脱臭モジュール装置付き

- 2：試運転及び性能評価

上記の一次試作機、次いで二次試作機、最終的には量産型機の性能を評価するために、PLA(ポリ乳酸)製容器を大量処理した際の加水分解状況を、分子量分布及び熱分析によって評価した。その結果、量産型機では、SHS 循環モーター及びヒーター出力の省電力稼働によっても二次試作機と同等の加水分解機能を有しており、一次試作機対比で 50%、二次試作機対比で 25% 程度の用役負荷低減を実現した。

また課題とした(a)[目標とする加水分解指標：自然由来ポリエステル樹脂の重量平均分子量 2万]、(b)[処理に伴うユーティリティ負荷 4.0 kWh/kg - 樹脂]、及び(c)[製造コスト：加圧装置の 1/2 以下]については詳細を第2章で示したが、何れも達成する事が出来た。

(2)サブテーマ：マテリアルリサイクル技術の確立

平成 23 年度では PLA/ABS 系アロイ、及び PLA/PP アロイ系資材に着目して BP 及び石油由来樹脂の MR 原料としての最適化に取り組み、平成 24 年度では当該分野川下産業側の実体を反映させる為に PLA/PP アロイ系資材を対象とした MR 技術確立に取り組んだ。この結果を活かす形で平成 25 年度では PLA/PP(島構造形成/海構造形成)アロイ系資材に焦点を絞って MR 技術確立に挑んだ。

この結果、PP を主材とする PLA/PP アロイ系資材では、回収材を基に再アロイ化条件(ベース樹脂仕様・配合・相溶化材等)を詳細に検討し、同等水準の物性を示す再アロイ化を実現することが出来た。サンプル・ワークの結果、川下産業側からは回収 PP の課題として臭気・着色・低面衝撃性の指摘を受けたが、SHS 処理に先立つ煮沸処理(或いは温水浸漬処理)、高温 SHS 処理、次いで低温熱処理/ペレット化同時処理により、原則として対応可能とする見通しを得ている。

(3)サブテーマ：技術の水平展開

平成 23 年度では、ポリエステル系樹脂として PET(ポリエチレンテレフタレート)や PC(ポリエステルカーボネート)への適用性を検討し、PET では実用レベルの処理条件を確立した。平成 24 及び 25 年度では、更に SHS 処理技術の体系化を意図して、ポリエステル系樹脂への展開事例の増強と同時に、多種多様なバイオマスへの適用性について検討した。

前者の事例としては、東日本大震災で発生した船舶由来ガレキの多くが FRP(ガラス繊維強化不飽

和ポリエステル樹脂)であり、その堅牢さの為に処理処分が難航していることから、SHS 処理により樹脂部分の機械強度を劣化させて処理を容易にする可能性を検討した。従来この種の資材に対しては高温高压下で有機溶媒に溶解させる方法が開発されていたが、SHS 処理が効果的であれば常圧操作の優位性が検証され、震災の復旧・復興に資することを期待した。SHS 処理により樹脂部のエステル基の加水分解が加速されて破壊されやすくなること、更に有機溶媒でこの劣化樹脂及びガラス繊維が分離・回収されることを見出した。このスキームは炭素繊維強化ポリエステル樹脂への対応も可能とすることも見出している。

後者の事例としては SHS の瞬間乾燥能に着目した検討を行い、平成 24 年度ではコーヒー豆絞り滓への適用結果を活かして、平成 25 年度では木材チップ・塗装面や各種食材バイオマス・チップ等食材加工への適用性を検討した。

(4) サブテーマ : 過熱水蒸気による自然由来ポリエステル樹脂の加水分解機構の解析

PLA 製容器を標準検体として、一次試作機、二次試作機、更に量産型機による水蒸気処理プロセスの反応動力学及び反応機構への影響を確認した。即ち、PLA 製容器の SHS 処理による分子量変化、反応速度定数、及び活性化エネルギーを求め、加水分解機構に動力的考察を加えた。

各試作機とも、分子量分布の SHS 処理に伴う変化から、処理時間とともに分子量分布形状を保持したまま、高分子量体から低分子量体へとシフトしていることが示され、その変化様式から PLA の SHS 処理による加水分解が“ランダム分解機構”で進行していること、更に、重量平均分子量の処理時間依存性から“自己触媒的加水分解”が進行していることが示され、基本的には同様の機構であることが確認された。但し、PLA の加水分解反応が急速に進行する 150 以上の高温領域における SHS 処理では水蒸気供給量への依存性も見られ、“反応に追いつく水蒸気供給”が必要であることが示唆されている。

(5) サブテーマ : 新規リサイクル・システムの設計

PLA/ABS アロイ、及び PLA/PP アロイ資材を対象に LCA 評価、特に温室効果ガス (Green House Gas; GHG) 排出量を算定 (エコプロファイル) し、更に装置の減価償却負担を含む LCC の観点から望ましい MR の在り方を検討した。

MR のプロセスとしては以下の 3 つのモデルを取り上げた:

- (a) 情報家電部材単独回収モデル
- (b) PLA 製容器回収システム連携モデル - 1 [容器を情報家電部材と同時に SHS 処理]
- (c) PLA 製鶏卵パック回収システム連携モデル - 2 [容器を MR 原料として使用]

上記 3 つの MR プロセスに対して LCA 及び LCC 評価を行った結果、

(不利) 情報家電部材単独回収モデル

< PLA 製容器回収システム連携モデル - 1

< PLA 製鶏卵パック回収システム連携モデル - 2 (有利)

が得られ、大手リテラーが実施している PLA 製容器回収システムと連携した上で、回収容器からラベル等の MR 原料不適個所を取り除いて原料 PLA として活用する方式が適していること、また本サボインの数値目標 (焼却処分対比で ▲ GHG 25%) を達成出来ることを示した。

1 - 4 本研究開発事業の連絡窓口

担当者:

所属: 一般財団法人バイオインダストリー協会

氏名: 大島一史

電話: 03 - 5541 - 2731

Fax: 03 - 5541 - 2737

E-mail: ohshimzkzs@jba.or.jp

第2章 本論

2.1 サブテーマ : 大型過熱水蒸気処理装置の開発

一次試作機(平成 23 年度試作)の製作・組立及び性能試験・評価を通じて抽出した課題や改良点に沿った二次試作機("改造機": 平成 24 年度)をベースに量産型機プロトタイプへの改造を行った。

具体的には量産機として必須となる省電力性・作業性・コストダウンを目指して取り組み、以下の特性を示す量産プロトタイプ機(写真 2-1-1)を開発した:

省電力性:

SHS の処理槽内循環用モーターの省電力化を果し、

一次試作機対比: ▲50% 二次試作機対比: ▲25% を達成(定格: 50kW)

操作性:

扉周りの作業性改善(開閉検出センサー、ロック機構、開閉時床濡れ防止、パッキン外れ防止等)、稼働プロファイル制御用ソフトウェアの改良、及び処理用検体セット操作改善)により、非熟練者でも容易に運転可能(写真 2-1-2)

処理槽の成形法改善によるコストダウン

写真 2-1-1 に一次試作機(試作 1 号機)、二次試作機、及び量産型機の概観を示した。



写真 2-1-1 大型過熱水蒸気処理装置:

一次試作機(左: H23 年度)、二次試作機(中: H24 年度)、及び量産型機(H25 年度)の概観

量産型機の主なる仕様は以下の通り(7 ページに該当箇所を再掲載)である:

- サイズ:

装置本体: 1470W+配管スペース×1500D×1820H

処理槽内: 645W×1080D×1450H(トレーを2列×22段にセット可能)

- 処理能力: 50kg(コップ状)、50～60kg(チップ)
- 処理温度域: 100 ～ 280
- 標準資材とした PLA 容器 ($M_w = 8.4 \times 10^4$) を $M_w = 2 \times 10^4$ へ加水分解させる迄の
処理時間事例: 凡そ 2 時間 (135)
- 供給水蒸気量: max. 70kg/H (調整可)
- 過熱水蒸気発生方式: スーパー・ヒーター伝熱方式
- 定格消費電力: 50kW (出力調整可)
- 脱臭モジュール装置付き

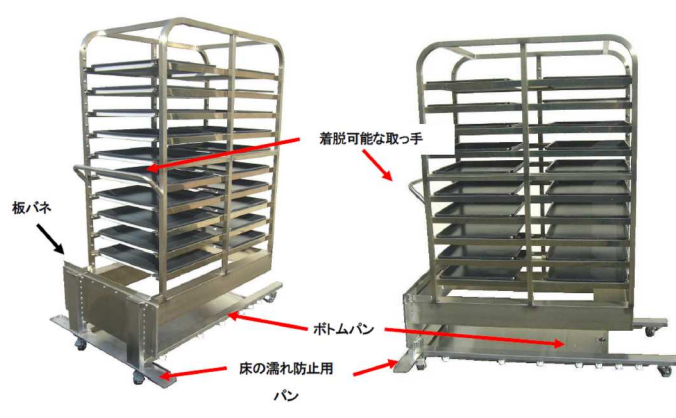


写真 2-1-2 処理用検体のセット方法:

セット部品(左及び中; トレーを 2 列 × 10 段にセット)、本体装置への挿入(右)

上記の試作機については、PLA 製容器を大量処理した際の加水分解状況を、分子量分布及び熱分析によって評価した(SHS 処理に伴う分子量分布の変化については、後出のサブテーマ で記載)。

小型実験機、また加圧型装置で確認されている PLA の加水分解反応機構が一次試作機、二次試作機、次いで量産型機においても再現されていること、更に量産型機では、SHS 循環モーター及びヒーター出力の省電力稼働によっても二次試作機と同等の加水分解機能を有しており、一次試作機対比で 50%、二次試作機対比で 25% 程度の用役負荷低減を実現した。

量産型装置としての最終技術的目標値は、資源・環境負荷及び全生涯コストの観点から以下とした:

- 目標とする加水分解指標: 自然由来ポリエステル樹脂の重量平均分子量 2 万
- 処理に伴うユーティリティ負荷 4.0 kWh/kg - 樹脂
- 製造コスト: 加圧装置の 1/2 以下 (¥ 2 千万台 / 加圧型装置の場合 ¥ 1 千万台 / 開発装置)

及び については後述の通り目標を達成している。 については量産ベースになれば実現可能の見込みである。

2-2 サブテーマ : マテリアルリサイクル技術の確立

PLA を導入したアロイ資材に着目して MR 技術の確立、即ち、自然由来ポリエステル樹脂、及び石油由来樹脂の MR 原料としての最適化に取り組んだ。

平成 23 年度では、まず市販品として流通している PLA/PP (配合 2 種)、及び PLA/ABS (配合 2 種) 系アロイの JIS ダンベル試験片を調製し、機械及び熱的物性評価を実施し、この評価水準を MR 原料最適化に向けた目標とした。次に一次試作機による SHS 処理後に熱分解処理で回収した ABS および PP (いずれも分散改良剤等を含む) の流動特性とリサイクル可能性の評価を行い、ABS では熱処理過程における熱劣化が課題となることを確認した。PP については劣化することなく回収可能であることを確認した。一方、熱分解後に回収された PLA 由来ラクチド(乳酸二量体)についてはその純度等の分析から PLA への重合可能と判断された。

以上の初期評価を基に、更に家電業界の指向として石油系樹脂としてはリサイクル性の観点から PP 系樹脂の採択が広がっていることから、平成 24 年度では、アロイ系資材として PLA/PP (配合水準 2 種)に着目し、SHS 処理 熱処理により LA と PP を分離回収し、LA は PLA へ再生して得られた r-PLA、及び回収 PP (r-PP) を MR 原料として再アロイ化条件確立に取り組んだ。

r-PLA については、r-PP との相溶化処理を促進する相溶化材や界面活性剤等の効果を検討した結果、可及的に r-PP との熔融粘度差を解消する配合が必要であることを見出し、PLA が主成分となる PLA/PP 再アロイ化ではバージン系の機械物性の再現に成功した(表 2-2-1)。一方、r-PP は相溶化材等の一部を含んで回収されることを見出した。その結果、バージン PP よりも PLA との相溶性は高いことを確認している。

平成 25 年度では PLA/PP (島 / 海組織系) に焦点を絞り、SHS 処理 熱処理により LA と PP を分離回収し、LA は PLA へ再生して得られた r-PLA、及び r-PP を MR (マテリアルリサイクル)原料として再アロイ化条件確立に取り組んだ。

特に r-PP についてはサンプルワークの結果、臭気・着色・面衝撃性の課題が指摘された。

臭気・着色に対しては煮沸処理 + 高温 SHS 処理後に低温熱処理による PLA 系成分の分解・分離、及び残渣物としての r-PP 回収が、また面衝撃性に対しては無機フィラーの配合が効果的であることを見出した。

以上の結果から、PLA/PP アロイ資材の MR 原料最適化スキームは図 2-2-1 にまとめられる。今後はこのスキームの実証・実用化に向けて取り組むつもりである。

表 2-2-1 PLA/PP アロイ

- 本サポイン法 MR 原料最適化結果概要(再アロイ化) -

資材 モデル資材 (配合) 機械物性	情報家電部品資材	MR H24年度取り組み状況
	BL-010	再アロイ化資材
	PLA/PP+α=25/75	PLA/PP+α=25/75
引張り強度, MPa	20.9	23 ~ 28
引張り弾性率, GPa		1.0 ~ 1.2
Izod 強度, kJ/m ²	8.5	5.0 ~ 11
セロテープ剥離	○	○

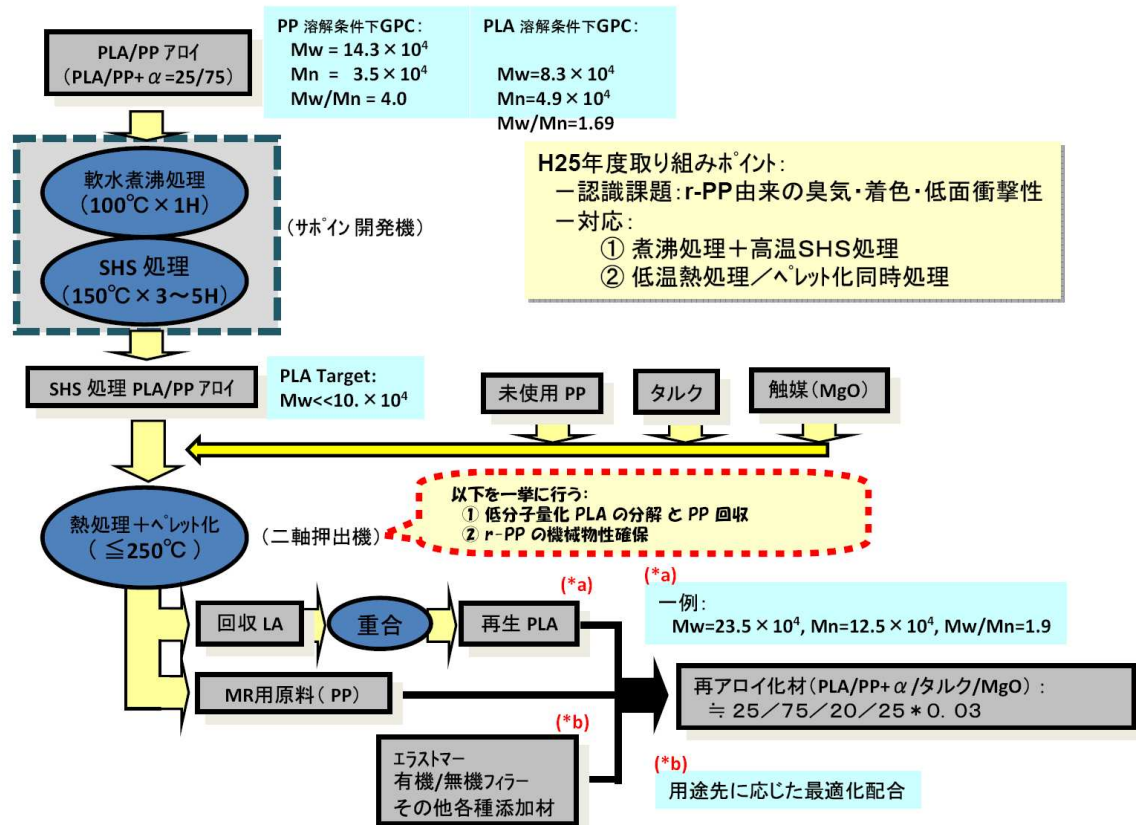


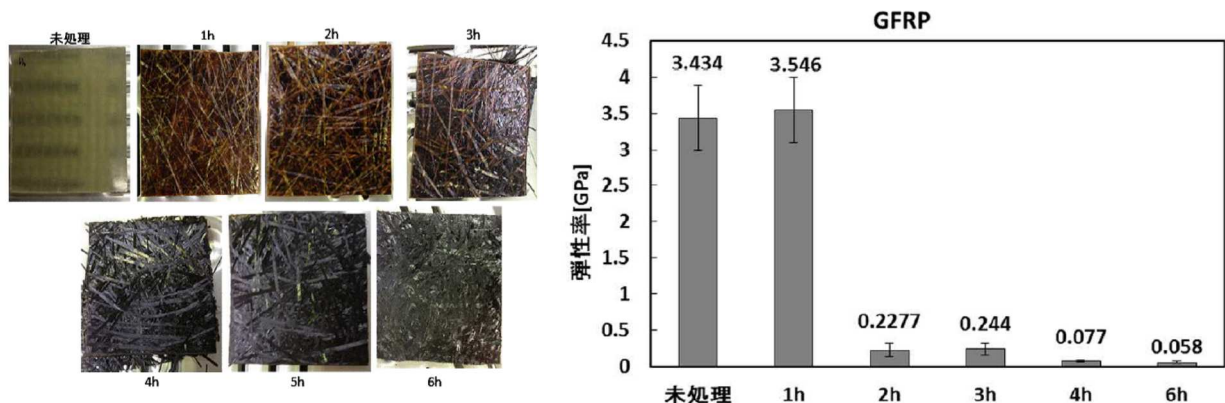
図 2-2-1 マテリアルリサイクル技術の検討概要

2 - 3 サブテーマ : 技術の水平展開

SHS 処理技術の体系化を意図して、ポリエステル系樹脂への展開事例の増強と同時に、多種多様なバイオマスへの適用性について検討した。

前者の事例としては、東日本大震災で発生した船舶由来ガレキの多くがガラス繊維強化不飽和ポリエステル樹脂 (GFRP) であり、その堅牢さの為に処理処分が難航していることから、SHS 処理により樹脂部分の機械強度を劣化させて処理を容易にする可能性を検討した。従来この種の資材に対しては高温高圧下で有機溶媒に溶解させる方法が開発されていたが、SHS 処理が効果的であれば常圧操作の優位性が検証され、震災の復旧・復興に資することを期待した。SHS 処理により樹脂部のエステル基の加水分解が加速されて破壊されやすくなること(写真 2-3-1 及び図 2-3-1)、更に有機溶媒でこの劣化樹脂が回収されてガラス繊維が回収されることを見出し、反応機構についても考察を加えた。このスキームは炭素繊維強化ポリエステル樹脂への対応も可能とすることも見出している。

後者の事例としては SHS の瞬間乾燥能に着目した検討を行い、昨年度のコーヒー豆絞り滓への適用結果を活かして、木材チップ・塗装面や各種食材バイオマス・チップ等食材加工への適用性を検討した。



(左) 写真 2-3-1 GFRP の SHS 処理(300)に伴う表面形態の変化

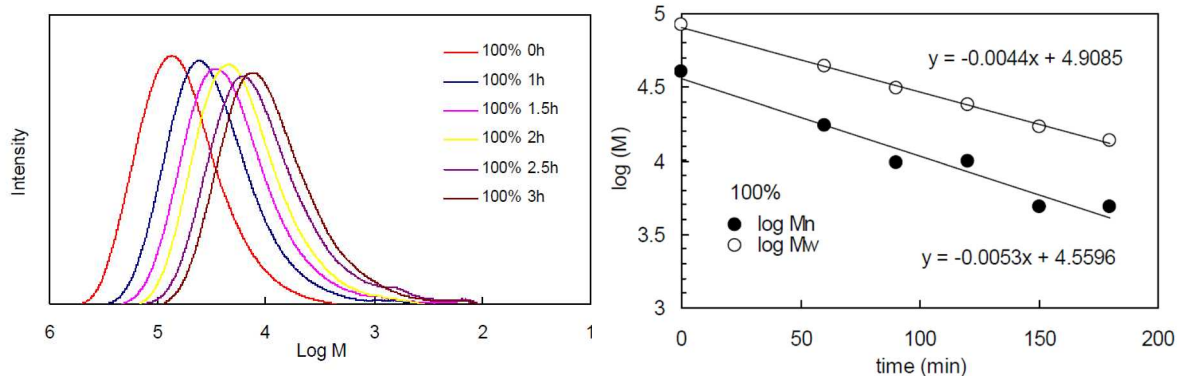
(右) 図 2-3-1 GFRP の SHS 処理(300)に伴う曲げ弾性率の変化

2 - 4 サブテーマ : 過熱水蒸気による自然由来ポリエステル樹脂の加水分解機構の解析

SHS 処理プロセスの反応動力学及び反応機構への影響を確認した。即ち、PLA 製容器の SHS 処理による分子量変化、反応速度定数、及び活性化エネルギーを求め、加水分解機構に動力的考察を加えた。

SHS に伴う加水分解反応機構は、処理時間とともに分子量分布形状を保持したまま、高分子量体から低分子量体へとシフトしていることが示され(図 2-4-1)、その変化様式から“ランダム分解機構”で進行していること、更に、重量平均分子量の処理時間依存性から“自己触媒的加水分解”が進行していることが示された(図 2-4-2)。更に 110～155 での SHS 処理結果から、反応速度の温度依存性を求め、更にそのアレニウスプロットから活性化エネルギーと頻度因子についても算定評価している。

この機構は、一次試作機、二次試作機、量産プロトタイプ機で共通であり、更に小型実験機、及び加圧型処理機と同様の機構であることが確認された。但し、PLA の加水分解が急速に進行する 150 以上の高温領域における SHS 処理では水蒸気供給量への依存性も見られ、“反応に追いつく水蒸気供給”が必要であることが示唆されている。



(左) 図 2-4-2 PLA 容器の SHS 処理(135)に伴う分子量分布の変化

(右) 図 2-4-3 PLA 容器の SHS 処理(135)に伴う重量平均、及び数平均分子量の変化

2-5 サブテーマ :新規リサイクル・システムの設計

ここでは最も評価精度が高い最終年度の取り組み結果を示す。

平成 23～24 年度のシミュレーション結果を背景に、量産プロトタイプ機、及び新たに設定した図 2-2-1 に示す温度プロファイルに基づく SHS 処理工程を組み込んだ LCA(ライフ・サイクル・アセスメント)評価、特に温室効果ガス(Green House Gas; GHG)排出量を算定(エコプロファイル)し、更に量産プロトタイプ機の減価償却負担を含む LCC(ライフ・サイクル・コスト)の観点から望ましい MR の在り方を検討した。

1)システム・バウンダリー

PLA(ポリ乳酸) / PP(ポリプロピレン)アロイ系資材(島 / 海組織を形成)を取りあげ、原料とするバイオマスの栽培、或いは原油の採掘から樹脂、次いで部品の成形加工、製品回収後のマテリアルリサイクル(MR)、及び最終処分(焼却)迄のフローを図 2-5-1 に示した。この図をシステム・バウンダリーとして、SHS 処理法をベースとする MR 法の GHG 排出量及び LCC を算定した。

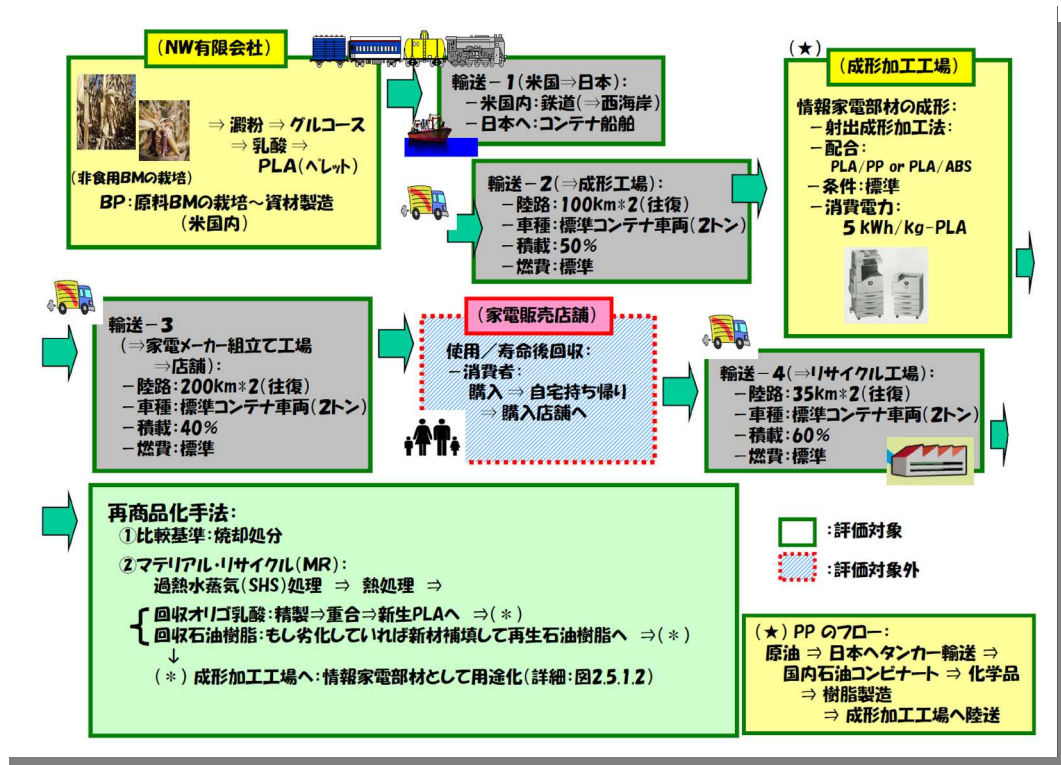


図 2-5-1 PLA/PP アロイ系資材のMRシステム:LCA/LCC 評価バウンダリー

2)MR のプロセス

MR のプロセスとしては以下の3つのモデルを取り上げた(図 2-5-2(a)～2-5-2(c)):

- (a) 情報家電部材単独回収モデル
- (b) PLA 製容器回収システム連携モデル - 1 [容器を情報家電部材と同時に SHS 処理]
- (c) PLA 製鶏卵パック回収システム連携モデル - 2 [容器を MR 原料として使用]

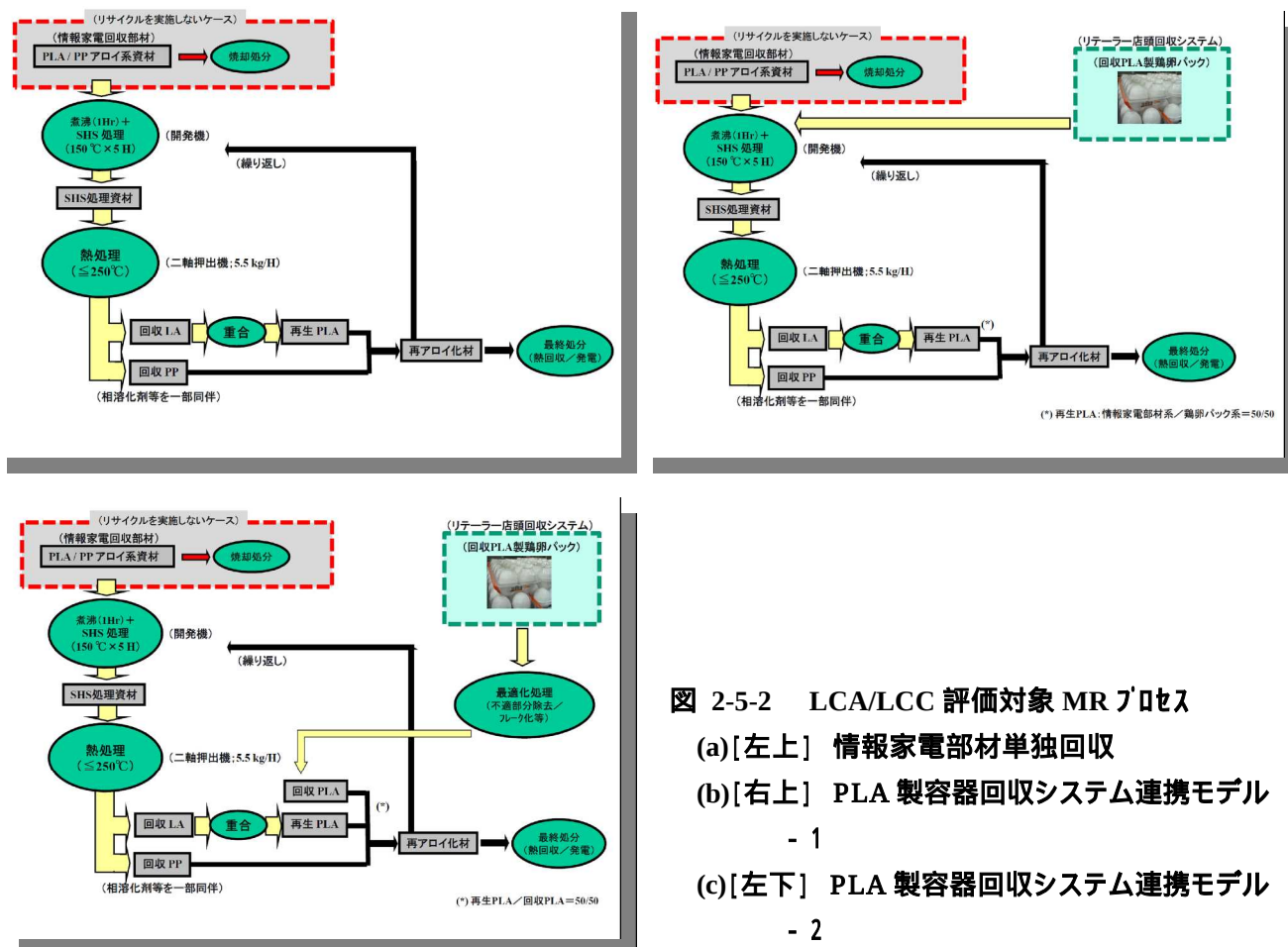


図 2-5-2 LCA/LCC 評価対象 MR プロセス

(a)[左上] 情報家電部材単独回収

(b)[右上] PLA 製容器回収システム連携モデル

- 1

(c)[左下] PLA 製容器回収システム連携モデル

- 2

3) エコプロファイル (GHG 排出量の算定)

算定整理結果を表 2-5-1 に示した。

表 2-5-1 PLA/PP アロイ系資材:
SHS 処理法 MR に伴う環境負荷 (GHG-排出量: g-GHG/g-アロイ資材)

	情報家電部材単独リサイクル				PLA製食品容器回収システムとの連携 (回収品: SHS処理へ組込)				PLA製食品容器回収システムとの連携 (回収品再利用)			
	H24年度成果		H25年度成果		H24年度成果		H25年度成果		H24年度成果		H25年度成果	
焼却処分	6.70											
MR, 1回	5.03	25.0	5.30	20.9	4.84	27.7	5.12	23.6	4.71	29.7	4.95	26.1
MR, 2回	4.60	31.4	4.97	25.9	4.43	33.9	4.79	28.4	4.25	36.6	4.57	31.8
MR, 無限大	3.74	44.2	4.29	36.0	3.59	46.4	4.14	38.2	3.32	50.4	3.80	43.2

注1: 斜字 = 焼却処分対比で見たGHG排出量削減率 (サホイン技術目標 ≥ 25%)

注2: H24年度 ⇒ H25年度: 主要変更点

① 装置: 試作1号機改造機 ⇒ 量産プロトタイプ機へ改造

② SHS処理様式: 130℃ × 1.5Hrs ⇒ 煮沸処理 (100℃ × 1Hr) + 高温SHS処理 (155℃ × 3Hr)

エコプロファイルの全体的な傾向としては、量産プロトタイプ機による稼働条件は効率化されたが、r-PP の対 ~~臭気~~・着色課題” 方策とした煮沸 + 高温 SHS 処理による蒸気負荷アップ効果によって H24 年度よりも本年度の方が若干ではあるが GHG は 5%程度増加した。また H24 年度で見られた傾向、即ち、繰り返し MR を行うほど改善されていく。更に MR スキームとしては

(非良好) 情報家電部材単独回収モデル

< PLA 製鶏卵パック回収システム連携モデル - 1

< PLA 製鶏卵パック回収システム連携モデル - 2 (良好)

となった。

本プロジェクトにおける数値目標としては焼却処分対比で GHG 排出量の 25%削減をあげており、一回の MR の時点で判定すると、表 2-5-1 中で破線枠で囲った条件が目標を達成している。

4) ライフ・サイクル・コスト(LCC の算定)

固定資産については、材料費・人件費等の直接経費に加えて量産プロトタイプ機に関わる償却経費負担も含めて算定した(定額・耐用4年)。整理結果を表 2-5-2 として示した。

表 2-5-2 PLA/PP(30/70)アロイ系資材:
SHS 処理法マテリアルリサイクルに伴う全生涯コスト(LCC:¥/kg-アロイ資材)

	単独リサイクル		PLA容器回収システムとの連携 (回収品:SHS処理へ組込)		PLA容器回収システムとの連携 (回収品再利用)		備 考
焼却処分	336.6						単純焼却処分(熱回収無し)
MR, 1回	414.7	1.23	398.7	1.18	382.7	1.14	最終処理:TR(サーマル・リサイクル)
MR, 2回	447.2	1.33	427.6	1.27	406.4	1.21	
MR, 無限大	512.2	1.52	485.5	1.44	453.7	1.35	↑

注1: 斜字 = 焼却処分対比で見たLCC増額割合(サポイン・コスト目標≤1.5)

注2: H24年度 ⇒ H25年度: 主要変更点

- ① 装置: 試作1号機改造機⇒量産プロトタイプ機へ改造
- ② 同上装置の減価償却負担を考慮: 初期簿価=1.35千万、償却方式=定額法、耐用年数=4年、初年度使用期間=9ヶ月、耐用期間終了翌年期末簿価=¥1一、年間稼働日数=100日、樹脂処理速度=50kg/2Hrs.
- ③ SHS処理様式: 130℃×1.5Hrs ⇒ 煮沸処理(100℃×1Hr) + 高温SHS処理(155℃×3Hr)

LCC の全体的な傾向としては、量産プロトタイプ機の減価償却負担により繰り返し MR を行うほど負担が 7~8%程度アップしていく。また

(負担多) 情報家電部材単独回収モデル

< PLA 製鶏卵パック回収システム連携モデル - 1

< PLA 製鶏卵パック回収システム連携モデル - 2 (負担少)

となった。

本サポインでは▲GHG 25%を最終目標値としており、表 2-5-2 の中で破線枠で囲った条件が目標

を達成している。即ち、PLA 容器回収システムとの連携が効果的である。

以上の結果を踏まえて、本研究開発目標を達成する MR システムの在り方は図 2-5-3 に示され、今後実現に向けて取り組みたい。

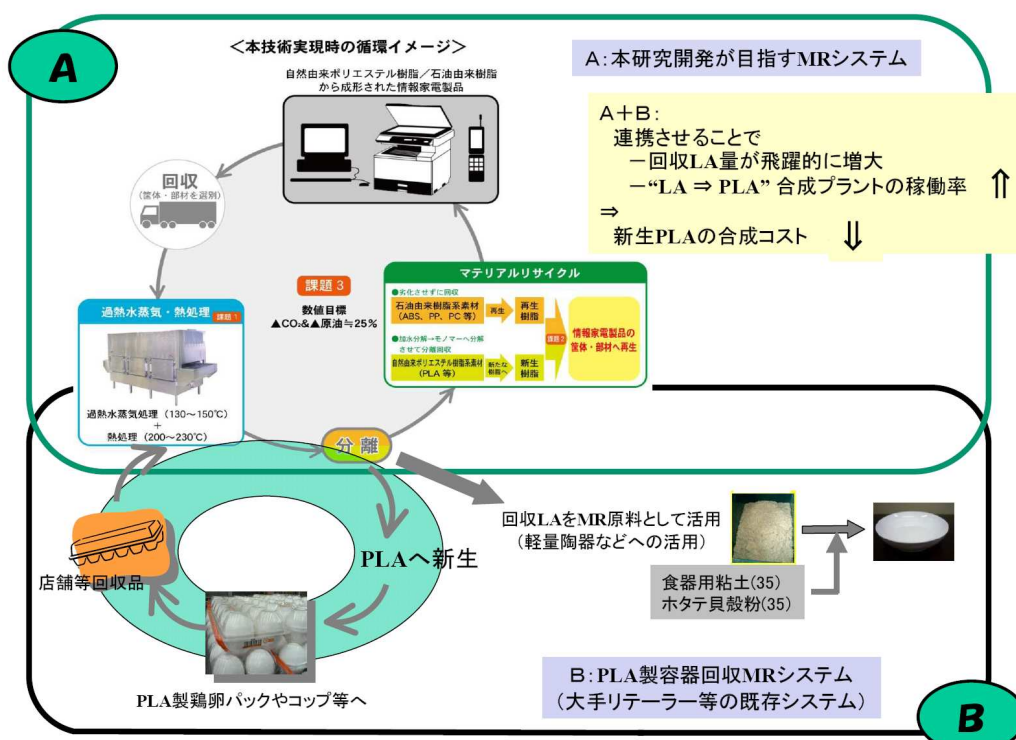


図 2-5-3 本事業が目指す新規 MR システムの在り方(イメージ)

第3章 全体総括

全体を総括する為に、前章迄の結果を表 3-1 として整理した。

サブテーマ（大型過熱水蒸気処理装置の開発）では、所定目標を達成した。今後は、量産機としての耐久性の確認が当面の課題となるであろう。

サブテーマ（マテリアルリサイクル技術の確立）では、PLA/PP アロイ系資材について、回収 PP の臭気・着色・面衝撃性の課題解決とビジネス・モデルの構築が必要である。前者については既に基本的な対応技術スキームは描かれていることから、少なくともパイロット・スケールでの確認が当面の取り組みとなる。後者については具体的には回収材(回収 PP 及び回収 LA からの再生 PLA)の上市に組みたい。

サブテーマ（技術の水平展開）では、3ヵ年度で獲得した適用技術を応用して、炭素繊維強化不飽和ポリエステルへの適用、更に多種多様なバイオマスの表面改質処理法としてのビジネス展開が望まれる。

サブテーマ（自然由来ポリエステル樹脂の加水分解機構の解析）では、動力学解析モデルの適用性が検証されたことから、サブテーマとの連携で適用範囲を拡大していくことが考えられる。

サブテーマ（新規リサイクル・システムの設計）では、PLA/PP系資材の
SHS処理 熱処理 LA及びPP分離回収 PLA再生 再アロイ化
のスキームをとるマテリアルリサイクルを繰り返し、最終処分を終える迄の全工程に関わる GHG 排出量及びライフ・サイクル・コスト(LCC)の評価システムを構築した。その結果、既に大手リテラーが始めているPLA製容器回収システムと連携して、回収PLA製容器を上記再アロイ化原料の一部として活用するシステムが、エコプロファイル及び LCC の観点からの持続性、即ち、関与する事業者の“経費負担”が最小限で抑えられる可能性を示した。今後は、一定地域に於ける社会実験による検証とビジネス・モデル化が望まれる。

表3-1 研究開発課題・成果、及び 今後の課題

研究開発課題(サブテーマ) と 設定目標	研究開発成果	今後の課題
1:大型過熱水蒸気処理装置の開発 (50～60kg-樹脂/バッチ規模の過熱水蒸気処理装置の設計及び試作) 加水分解指標: 自然由来ポリエステル樹脂のMw 2万 処理に伴うユーティリティ負荷 4.0 kWh/kg-樹脂 製造コスト: 加圧装置の1/2以下	一次試作(H23年度) 二次試作(H24年度)を経てH25年度に 量産プロトタイプ機を開発した。 達成: 135 × 2時間処理により標準資材としたPLA容器の Mw=8.4 × 10 ⁴ 2 × 10 ⁴ 未満 達成: 50kgの資材充填処理実績で 3.05kWh/kg-樹脂 (飽和水蒸気用灯油使用量+本体稼働電力のGHG排出量を電力換算) 量産型として生産時に達成の見込み	量産機としての耐久性の確認
2:マテリアルリサイクル技術の確立 (自然由来ポリエステル樹脂導入アロイ系資材に対するマテリアルリサイクル 原料としての最適化) 再生、若しくは回収樹脂のMw 10万 情報家電メーカーに特化させた仕様	初年度ではPLA/ABSとPLA/PP系を、次年度では川下側ユー ザーの指摘に沿ってPLA/PP系に焦点を絞って検討した。 達成: SHS + 熱処理により、PLA系成分はLAとして回収 高純度・高分子量PLAへ再生し、回収PP成分との再アロイ化 によりオリジナル特性を再現した。 未達要素有り: 回収PPについては "臭気・着色" の課題を指摘 されている。	回収PPの課題解決 ビジネス・モデルの構築(回収材の上市)
3:技術の水平展開 (幅広いポリエステル樹脂、及び多様なバイオマスへの適用性を拡大・体系化) PLA以外のポリエステル系樹脂への適用 多種多様なバイオマスへの適用	達成: PETやFRPへ適用し、その加水分解機構を解明した。 特に震災由来船舶がレキ等のFRPへの適用可能性を検証した。 達成: コーヒー豆絞り滓へのSHS処理で樹脂へ強化材としての 適用性を検討した。その他、多数の食材などへも展開した。	より付加価値の高い炭素繊維強化不飽和ポリエ ステル樹脂等への展開 木粉・天然繊維・CNF等の表面改質手法としての 検証とビジネスモデル構築
4:加水分解機構の解析 サブテーマ-1の試作機で処理した標準的な自然由来ポリエステル樹脂の加水分 解機構を特定し、サブテーマ-3に資する。	達成: 標準検体としてのPLA容器への適用の結果、加水分解 機構は "自己触媒的ランダム分解機構" と解明でき、 加圧型装置で進む分解機構と同様であることを確認した。	
5:新規リサイクル・システムの設計 資源・環境負荷及び全生涯コストの観点からGHG排出量の25%削減と採算性 を両立させる要件を抽出し、経済性を持つシステムの設計・提言を図る。 LCA 及び LCC評価 望ましいマテリアルリサイクル・システムの設計	& 達成: 各種アロイ資材を対象にGHG排出量を算定し、更に 開発装置の減価償却負担を含むLCCの観点から望ましいシス テムの在り方を検討した。 その結果、大手リテラーが実施しているPLA製容器回収シス テムと連携して原料PLAとして活用する方式が適していること、 また本サポインの数値目標を達成できることを示した。	提言システムの社会実験による検証とビジネスモ デル化

・略号一覧

ABS: アクリルニトリル・ブタジエン・スチレン系樹脂, CNF: セルロース・ナノファイバー, FRP: 繊維強化プラスチック(一般にはガラス繊維強化), GHG: 温室効果ガス(Green House Gas)

Mw: 重量平均分子量(プラスチックの分子量は一定の分布をしているので、一般に統計平均で評価する)

PET: ポリエチレンテレフタレート, PLA: ポリ乳酸(代表的な自然由来ポリエステル樹脂), PP: ポリプロピレン(代表的石油由来樹脂), SHS: 過熱水蒸気(Super Heated Steam)