

2022年度 JPECフォーラム

< セッション5 >

プラスチック資源循環

廃プラスチック触媒分解プロセス開発に 向けた各種プラスチックの物性評価

2022年5月11日

一般財団法人石油エネルギー技術センター
石油基盤技術研究所

- 1. 廃プラスチックの触媒分解プロセスについて**
- 2. プロセス開発に必要なプラスチックの物性評価**
- 3. 各種プラスチックの粘度評価**
 - － プラスチック単独系・混合系の動的ずり粘弾性評価 －
- 4. まとめ**

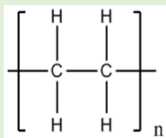
- 廃プラ量は日本国内で800-900万トン/年。そのうち**PE, PP, PSが60%以上**を占める。
- 市販プラスチックの分子量は数万～数十万**。石油精製プロセスの原料で最も分子量の大きい重質原油系VRと比較しても2桁大きい。

主なプラスチックの融点・構造式

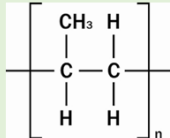
()内は融点、赤字は三大汎用樹脂 3P

汎用プラスチック

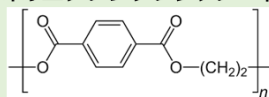
PE(120-140)
ポリエチレン



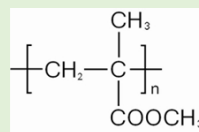
PP(160-170)
ポリプロピレン



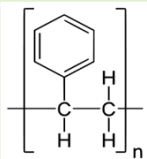
PET(260)
ポリエチレンテレフタレート



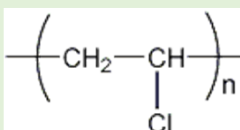
PMMA(160)
アクリル樹脂



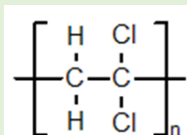
PS(-)
ポリスチレン



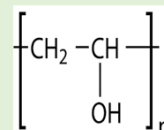
PVC(約170)
ポリ塩化ビニル



PVDC(210)
ポリ塩化ビニリデン

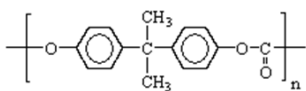


PVA(200)
ポリビニルアルコール

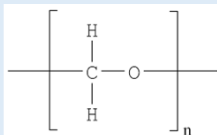


エンジニアリング
プラスチック

PC(-)
ポリカーボネート

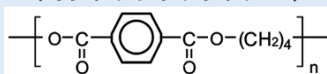


POM(175)
ポリアセタール

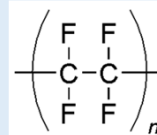


PA(220～)
ポリアミド (ナイロン)

PBT(223)
ポリブチレンテレフタレート



PTFE(327)
ポリテトラフルオロエチレン

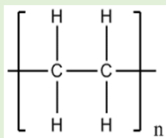


- 廃プラ量は日本国内で800-900万トン/年。そのうち**PE, PP, PSが60%以上**を占める。
- 市販プラスチックの分子量は数万～数十万**。石油精製プロセスの原料で最も分子量の大きい重質原油系VRと比較しても2桁大きい。
- プラスチック製品は機能性向上等のため、**複数のプラだけでなく、様々なフィラー（主にμmオーダーの無機微粒子）が添加**されたものが一般的。

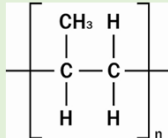
主なプラスチックの融点・構造式

汎用プラスチック

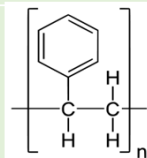
PE(120-140)
ポリエチレン



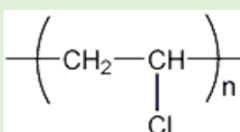
PP(160-170)
ポリプロピレン



PS(-)
ポリスチレン



PVC(約170)
ポリ塩化ビニル



ポリエチ

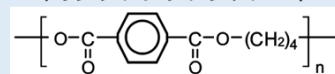
ポリ

ポリ

ポリ

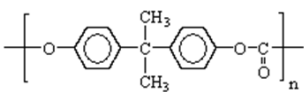
ポリ

ポリブチレンテレフタレート

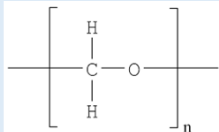


エンジニアリングプラスチック

PC(-)
ポリカーボネート



POM(175)
ポリアセタール



プラスチックに添加される主なフィラー

用途・機能	フィラーの種類
増量	炭酸カルシウム、タルク、シリカ、クレー
導電性	カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、金属粉、金属繊維、金属箔
強度	ガラス繊維、カーボン繊維、チタン酸カリウム
磁性	各種磁性材料、各種フェライト系、磁性酸化鉄
熱伝導性	アルミナ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、酸化ベリリウム
制振性	マイカ、黒鉛、炭素繊維、フェライト
遮音性	鉄粉、鉛粉、硫酸バリウム
摺動性	黒鉛、窒化ホウ素、硫化モリブデン、テフロン粉、タルク
光反射・光散乱	酸化チタン、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、アルミ粉、マイカ
難燃性	酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム
紫外線防護	酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄
吸水性	酸化カルシウム、酸化マグネシウム、高分子ゲル

新ケミカルリサイクルと石油精製との連携

NEDO事業

革新的プラスチック資源循環プロセス
技術開発(2020~24年度)



廃プラスチック
・産業廃棄物
・一般廃棄物

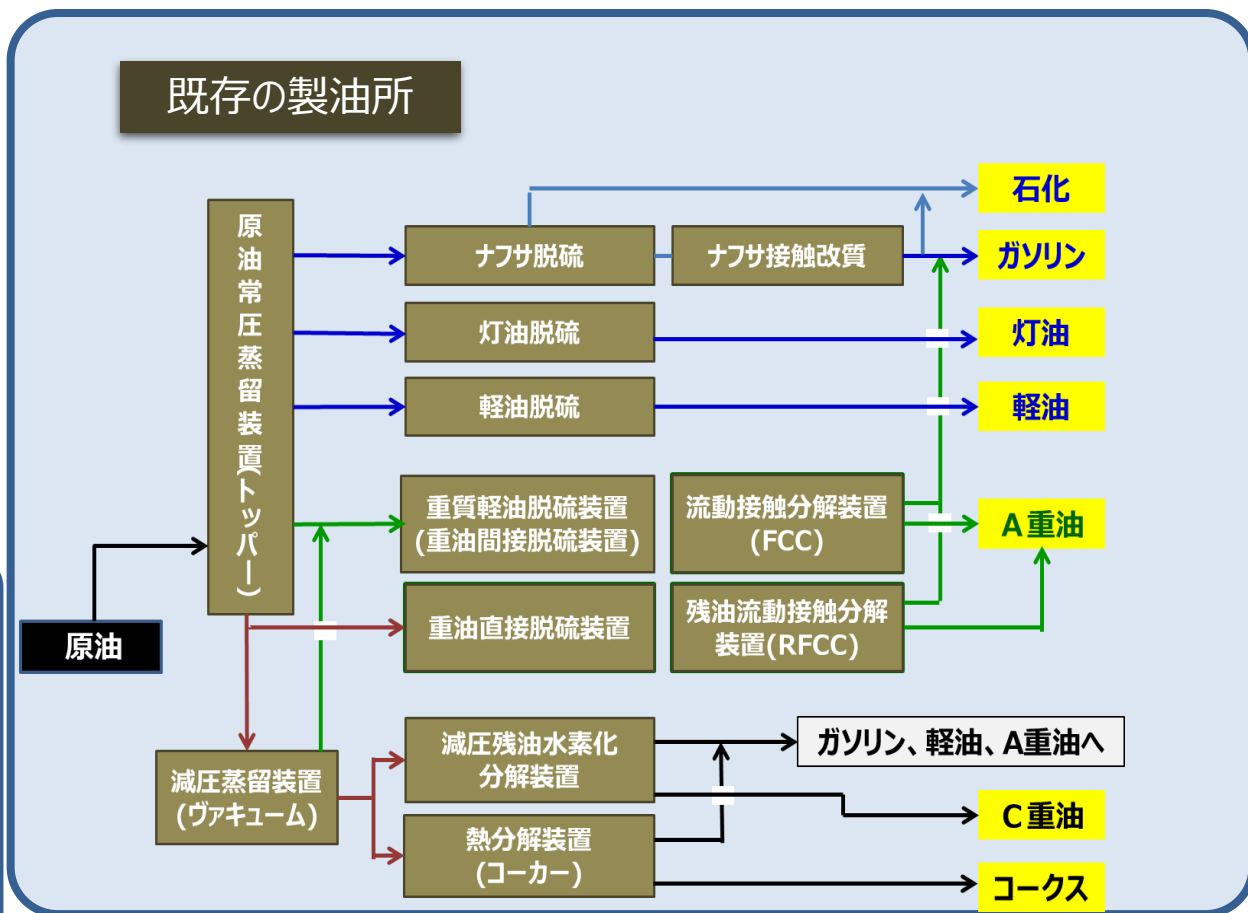
LCA評価による
最適な組合せ

選別技術開発

マテリアルリサイクル技術開発

ケミカルリサイクル技術開発

高効率燃焼技術開発



新ケミカルリサイクルと石油精製との連携

NEDO事業

革新的プラスチック資源循環プロセス
技術開発(2020~24年度)



廃プラスチック
・産業廃棄物
・一般廃棄物

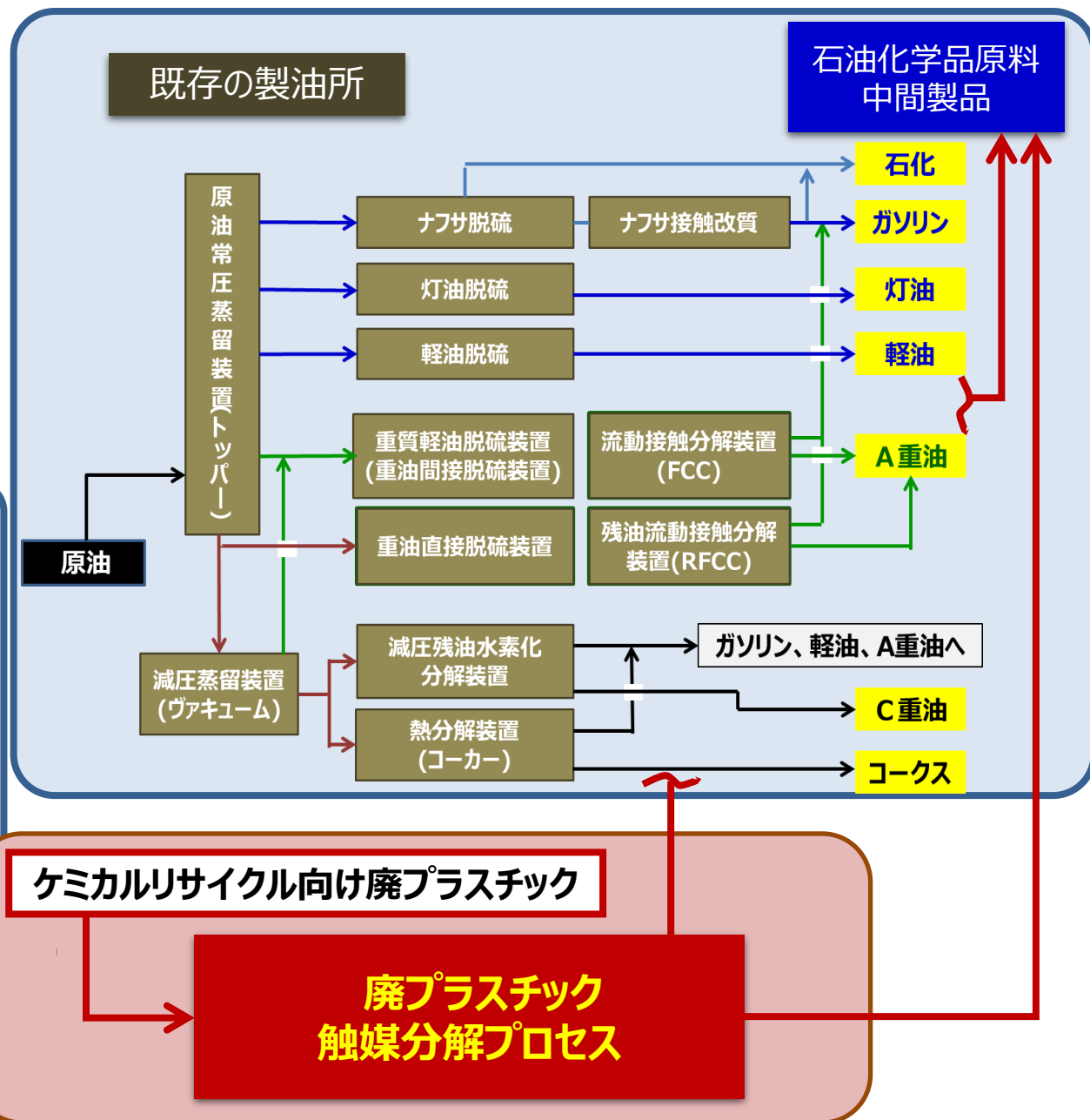
LCA評価による
最適な組合せ

選別技術開発

マテリアルリサイクル技術開発

ケミカルリサイクル技術開発

高効率燃焼技術開発



廃プラ触媒分解プロセス開発に必要な物性評価

廃プラを液状化し、ゼオライト系触媒で接触分解する固液反応プロセスを想定



廃プラ(固体)

- ◇廃プラの融点・ガラス転移点 ⇒ 示差走査熱量分析(DSC)
- ◇廃プラの機械的強度 ⇒ 熱機械分析(TMA)
- ◇廃プラの熱伝導性 ⇒ 熱伝導率測定

廃プラ
液状化

- ◇廃プラ液体の流動性
⇒ 動的ずり粘弾性測定

- ◇廃プラ中の夾雑物除去
⇒ プラ中の無機物除去評価

廃プラ
触媒
分解

- ◇廃プラの分解特性
⇒ 熱重量示差熱分析
(TG-DTA)

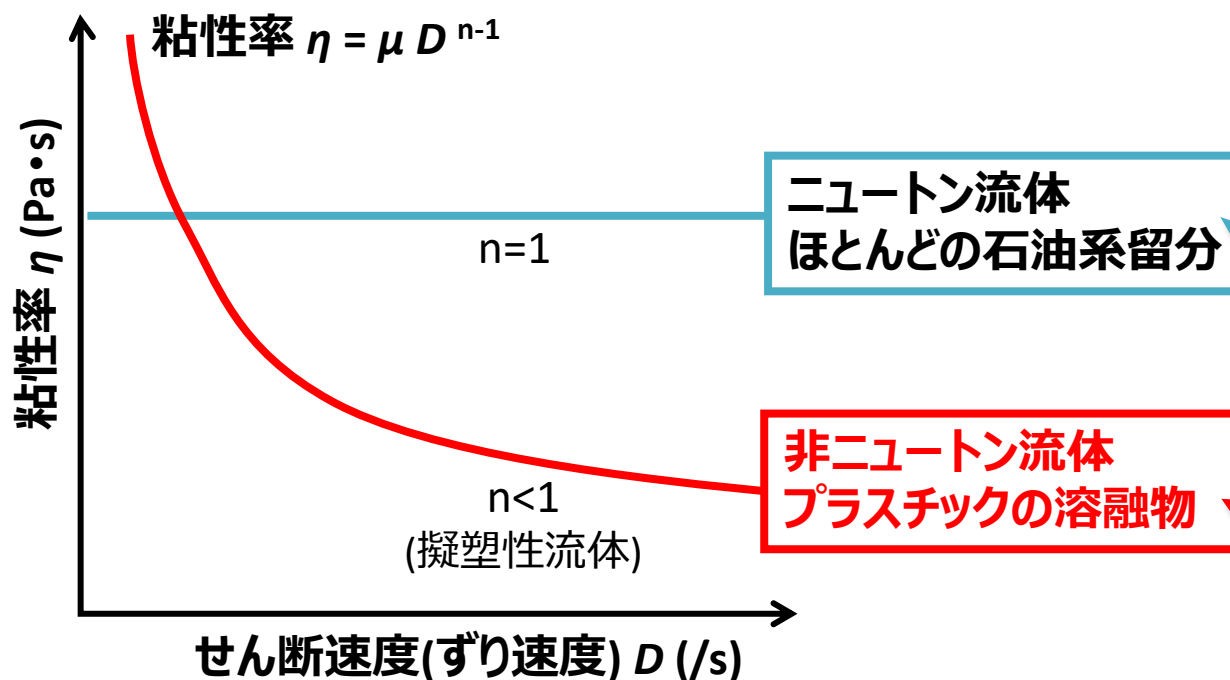
原料プラの物性評価データ、触媒分解等の
反応評価のデータを、関係機関と連携して
取得中。

石化原料等
(液体)

プラスチックの流動性について

－ プラスチックの粘度特性 －

- 石油留分のほとんどはニュートン流体。せん断速度によらず粘性率が一定。石油精製の測定現場では、ニュートン流体を前提とした粘度評価が行われている。
- **プラスチック溶融物は非ニュートン流体**。せん断速度により粘性率が変化する。粘度評価はせん断を加えながら測定を行う必要あり。**(動的ずり粘弾性測定)**



動粘度測定装置
(JIS K2283準拠)
Cannon社ホームページより



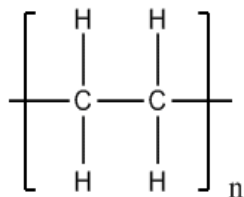
レオメーター
せん断速度を変化させながら、粘性率の変化を測定。

各種プラスチックの動的ずり粘弾性測定

サンプル

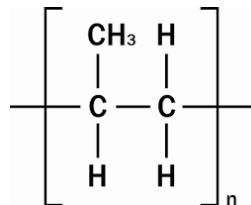
開発プロセスの原料となるプラスチック4種類（市販品グレード）を使用。

- ・高密度ポリエチレン HDPE
- ・直鎖状低密度ポリエチレン LLDPE



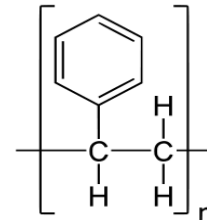
融点 130～140℃

- ポリプロピレン
PP



融点 160～170℃

- 汎用ポリスチレン
GPPS



融点無し
ガラス転移点82℃

測定

レオメーター

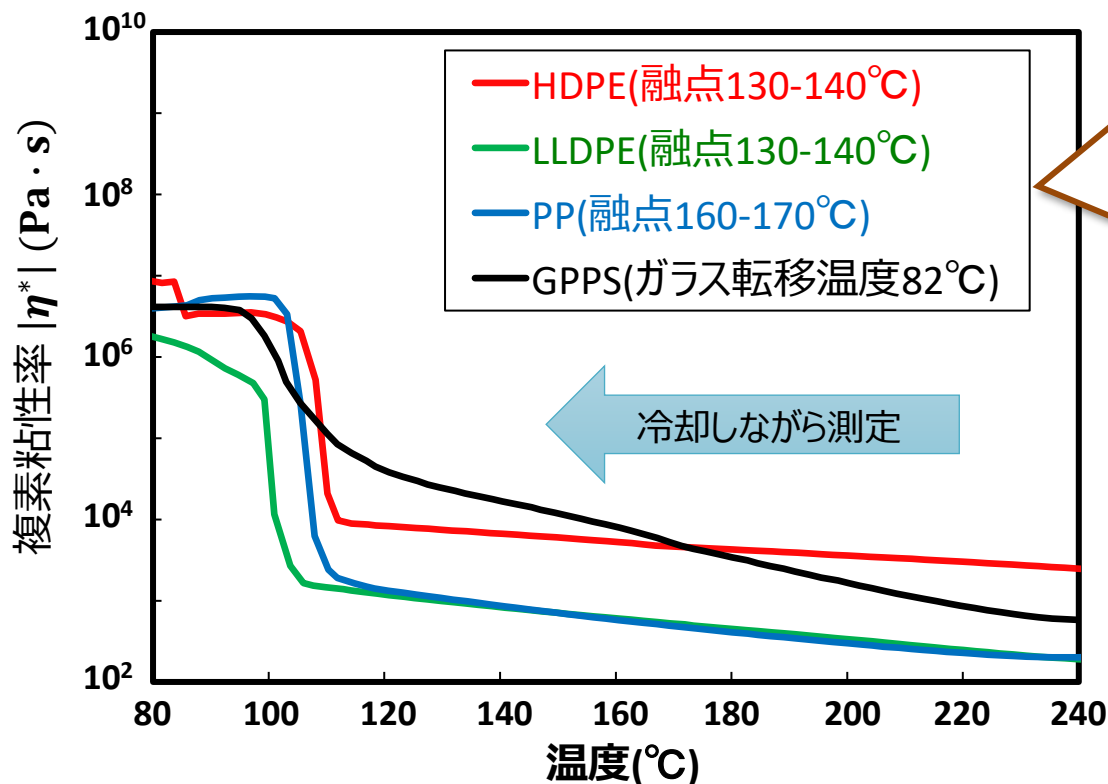


1. サンプルをレオメーターのプレートに挟み、240℃以上に加熱して、サンプルを溶融。
2. プレートを一定の周波数(1Hz)で振動させながら徐々に冷却(-5℃/min)し、サンプルの粘弾性を測定。

測定開始時に液体である方が、サンプルとプレートの密着性が高まり測定精度が向上。

3. 各サンプルについて、ニュートン流体の粘度 μ に相当する複素粘性率 η の温度変化を測定。

各種プラスチックの粘度特性評価ープラスチック単独系ー



HDPE・LLDPE・PP(結晶性)

融点より20°C以上低い110°C付近から粘性率が著しく上昇。

GPPS(非晶性)

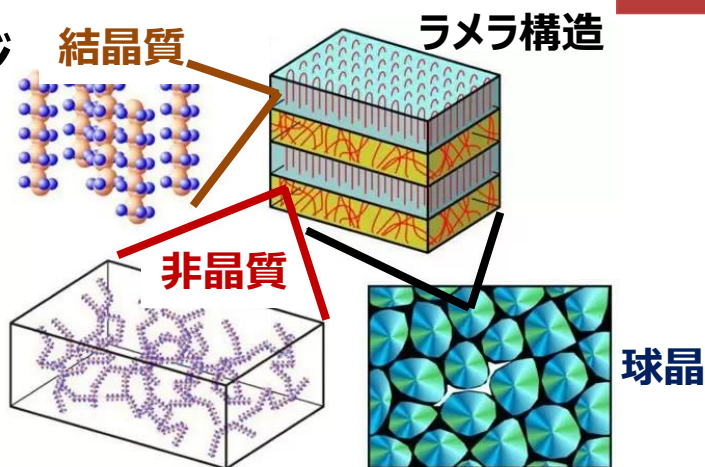
温度低下にともない粘性率が徐々に増加。

プラスチックの粘性率と温度との関係は、その**結晶性**によって大きく異なる。

高分子固体の構造イメージ

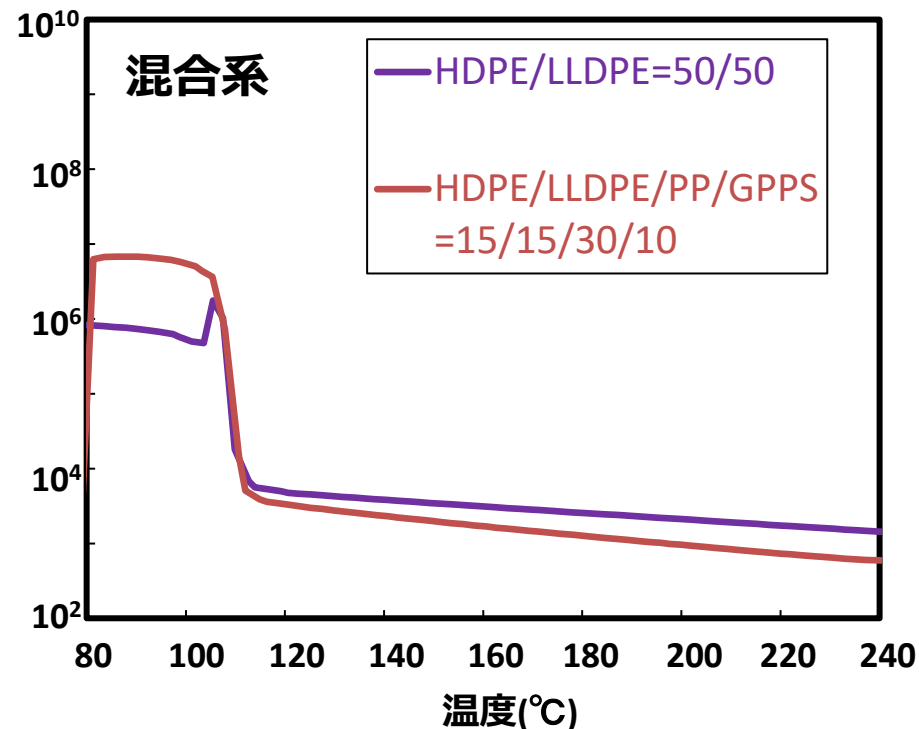
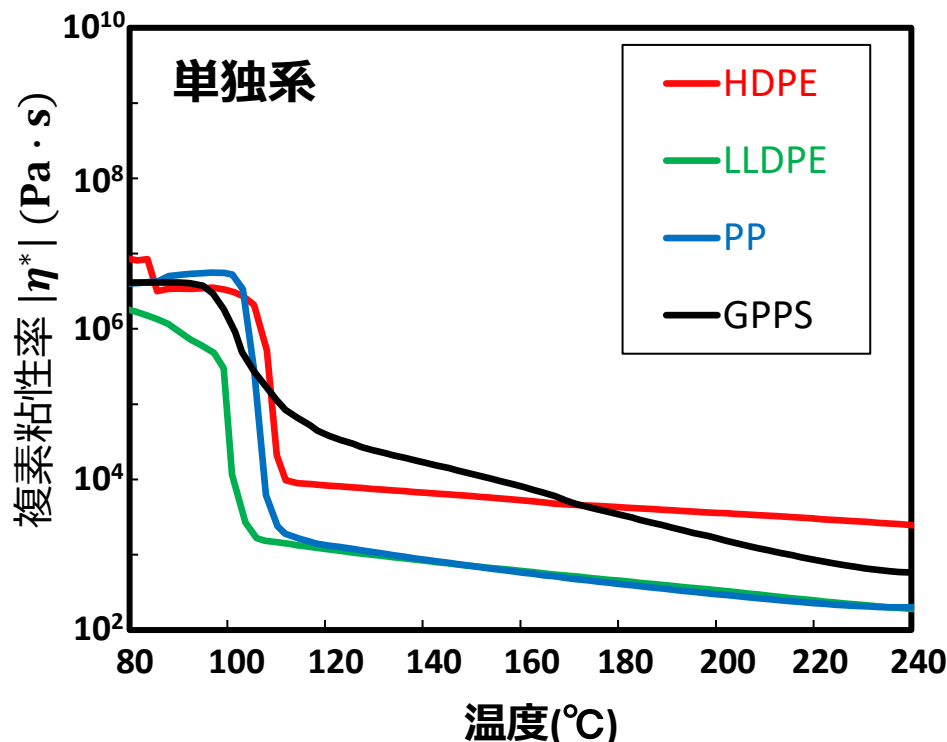
東北大・青柳准教授のHPより引用。

<https://web.tohoku.ac.jp/aoyagi/>



各種プラスチックの粘度特性評価

ープラスチック単独系と混合系の比較ー



- 混合系サンプルの粘性率は、最も粘性率の高いHDPEのプロファイルに近かった。
⇒ 混合系の粘性率は、含有プラのうち最も粘性率の高いプラに支配される傾向。
- 単独/混合系プラの粘性率は、融点を超える温度でも $10^2 \sim 10^3$ Pa·s。重質系VRの粘度より1～2桁高いことを確認した。
⇒ 今後のプロセス開発では、廃プラを低粘度化する対策が必要。

まとめ

- 結晶性のHDPE, LLDPE, PPでは、融点より低い温度で粘性率が著しく増加。一方、非晶性のGPPSでは、温度低下にともない粘性率が徐々に増加。
⇒ プラスチックの粘度特性と温度との関係は、その結晶性により大きく異なる。
- 混合系の粘性率は、最も粘性率が高いHDPEのプロファイルに近かった。
⇒ 混合系の粘性率は、含有プラのうち最も粘性率の高いプラに支配される傾向。
- 単独/混合系プラの粘性率は、融点を超える温度でも $10^2 \sim 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。重質系VRの粘度より1～2桁高いことを確認。
⇒ 今後の触媒分解プロセス開発では、廃プラを低粘度化する対策が必要。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務（JPNP20012）より得られたものである。ここに記し謝意を表する。

以上