

## プラスチック廃棄物の熱分解による油の回収

Recovery of Oils by Thermal Decomposition of Waste Plastics

鈴木 基之\*

Motoyuki SUZUKI

## 1. はじめに

ポリスチレン (PE), ポリプロピレン (PP) 等ポリオレフィン類はポリ塩化ビニル (PVC) と異なり, 成型樹脂中に重金属その他充填剤を含有することが少なく, さらに高分子が炭化水素のみから成るため処理の上でも容易であることから, 都市生活で用いられる汎用プラスチックとしては優れていると考えられる。

即ち, 都市系廃棄物から, これらの汎用プラスチックを分別回収することにより容易に付加価値の高い状態で炭化水素を循環利用することが出来る。炭化水素のリサイクルの一つの路は, PE, PP さらにポリスチレン (PS) の混入したプラスチック廃棄物を熱分解により低分子化し, 油分として回収することであり, その面から現在までにいくつかの研究, 実用化試験等が行われている。

PE, PP の熱分解を乾留型装置を用いて行なうと, 熔融状態下での解裂反応により高分子の低分子化が生じるが, C-C 結合の解裂がランダムに生じると考えると, 大略分解温度を沸点とする炭化水素の有する炭素数以下の炭素数を持つ, 主として1-オレフィンが溜出し, 後部の凝縮部で分解生成油として捕集されることとなり, この際分解の生成油は幅広い炭素数分布を有することになる。前述のように反応温度と生成物の上限沸点が原理的に大略一致することから, 付加価値の高い低分子の生成物, たとえばナフサ, ガソリンに対応する炭素数 16~6 位の油を目的とする場合には, この方法では低温の熱分解を行なう必要を生じ, 一方熱分解反応は高い活性化エネルギーを有することから, 低温では経済的に見合う分解速度が得られないことになる。また十分な分解速度を得るために高温での熱分解を行なうには高沸点 (高炭素数) の溜出油を覚悟せねばならない。このため分解温度と溜出温度を独立に制御する方式により, 十分な分解速度を有し, しかも低分子の生成油を得る可能性について若干の研究を行ない, 良好な結果を得たので, ここに主に, 最も安定, 分解し難いポリオレフィンである PE についてその結果を示す。

前回の報告<sup>1)</sup>においては単純乾留型熱分解方式により PE, PP 等ポリオレフィンの熱分解に関して基本的な分解速度などについて言及している。

今回は反応器の出口部に溜出油の沸点を制御する目的を有する部分還流用の凝縮部を設け, この効果について検討した。

## 2. 実験装置及び方法

装置は前報に示した単純乾留型を改造し, 図1に示すように約 1.5 l の容積, 熱交換面積 1 m<sup>2</sup> を有する凝縮器を取付けた。冷却器は 6 mmφ の銅管。冷却用には室温の空気を流し, 凝縮器内部の温度を検出し, 200°C を保つべく空気流を on-off で制御する方式をとった。

熱分解は回分式で行ない, 試料は PE (ユカロン ZF-36) 及び PP (ノーブレン MH4) ペレットであり, 装置全体を予熱後, 反応器上部から 50, 100 又は 200 g を投入し, その際の分解反応器内部の温度経過から前回と同様に分解完了時間 (みかけ) を求め, 分解速度を算出している。このような分解時間の算出法では温度が高い部分では実際の分解速度は極めて速く, 温度経過として示されるのは反応器-凝縮器系の熱的な時定数である。本装置は凝縮部を取付けたことにより非定常熱変化の時定数は増大し, 約十分となっている。低温部分では分解時間が数十分以上を示すので, 装置の温度特性を無視することが出来るため, 真の分解速度は比較的低温側の観測から算出することとする。

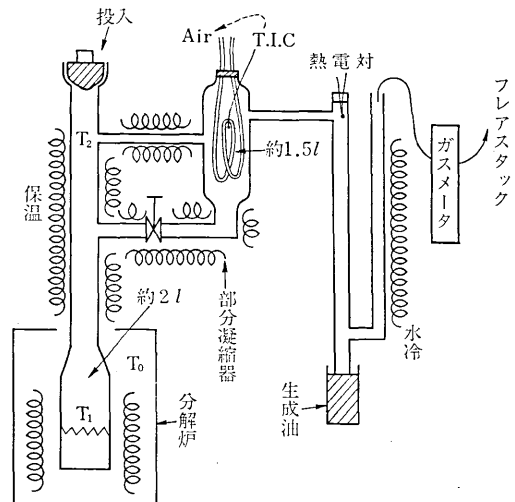


図1 分解装置概略

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

表 1 実験結果の例

サンプル	Run No.	炉温 °C	$T_1$ °C	$T_2$ °C	サンプル投入量 g	分解時間 min	生成油 g	ガス l
PE	1101	780	530	300	200	32	95	63
	1102	760	440	310	200	52	110	60
	1103	740	460	300	200	49	96	—
	1104	720	402	300	200	118	112	—
	1105	700	390	330	200	220	110	—
	1111	780	720	550	100	8.6	7	—
	1112	760	690	530	100	11.2	8	54
	1113	740	640	540	100	10	9	53
	1114	720	570	490	100	9.6	9	—
	1115	700	520	480	100	10	18	—
	PP	1202	640	420	280	200	146	116
1203		660	425	280	200	106	130	—
1204		680	440	290	200	79	103	34
1205		700	500	310	200	46	110	43
1211		620	540	265	100	55	56	—
1212		640	580	250	100	59	48	32
1213		660	620	265	100	18	31	—
1214		680	640	225	100	15	23	25
1215		700	650	170	100	14	15	29

3. 実験の結果

実験結果の例を表 1 に示す。

反応温度 ( $T_1$ ) と液体生成物 (炭素数 >5) の割合を PE の場合について図 2 に示す。反応温度 520°C 程度以下では大略分解反応速度支配の条件に対応するがこの領域では生成油の収率は 50% 強であり、550°C 以上では気体生成物収率が 90% に達する。これは部分凝縮を行わない場合に油分生成率が 70% 以上を占めたのに対し大きな差異となっている。このことは生成油の炭素数分布とも対応するが、部分凝縮還流によって生成物の炭素数が大幅に減少し、油の軽質化が生じていることの結果である。

生成油の分子量分布の例を  $T_1=440^\circ\text{C}$  の場合について、部分凝縮量なしの場合(前報 Run 108,  $T_1=430^\circ\text{C}$ )と比較して図 3 に示す。凝縮還流なしの場合に比して大幅な炭素数  $n$  の変化が生じている。凝縮器の温度は前述のように約 200°C 一定に保たれており、反応器温度( $T_1$ )

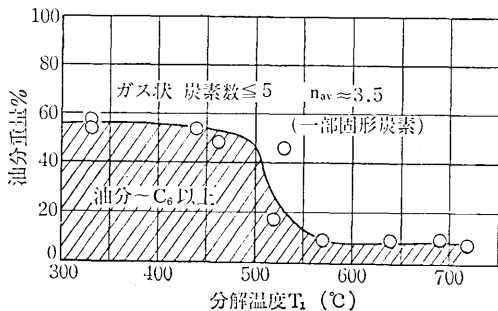


図 2 生成物中の油, ガス割合 (PE)

の変化は生成油の炭素数分布に大きな影響を与えない。この例を図 4 に示すが、反応器の温度変化は分解により生成する炭化水素蒸気の流量に影響し、このためわずかではあるが、凝縮器の冷却効果の変化が予想される。図 4 に見られる炭素数分布の変化は多分この影響のためと思われる。

分解速度を投入サンプル量 (g) を見かけ分解時間 (前出, min) で割ったものと定義し、この分解速度を反応器の温度  $T_1$  に対しアレニウス・プロットを行なうと図 5 に示すように、低温の分解反応速度支配域で、前報において求めた凝縮器なしの場合に比して約 1/2 となっている。さらにこの部分のプロットの傾きから算出される活性化エネルギーはほぼ 60 kcal/mol となっている。

原料に用いた高分子 1 分子の炭素数を  $n_0$ 、生成物の平均炭素数が 1 分子当り  $n_1$  であるとする、単位重量の高分子について、C-C 結合の開裂数は、各 C-C 結合の開裂反応が 0 次でしかもランダムに生じ、 $n_0 \gg n_1$  であるとする  $n_0/n_1$  に比例すると考えられる。ここで考えている分解速度はこの開裂数と単位開裂の特性時間の積に逆比例する性格を有しており、従って生成物の平均炭素数が  $n_2$  となった場合は分解速度が  $n_0/n_2$  に逆比例し、このため分解速度の比は  $n_2/n_1$  となると考えて良からう。凝縮器がある場合の生成物の平均炭素数は図 3 から読みとれるように大略、前実験の 1/2 程度となっており、このため分解速度が凝縮器付きの場合にほぼ 1/2 に減少している定考えることが出来よう。

高温部 (図 5 において左側の部分) は見かけの分解速度が一定となっているが、この部分は前述のように装置の非定常伝熱特性時間 (約 10 分) が温度変化を支配し

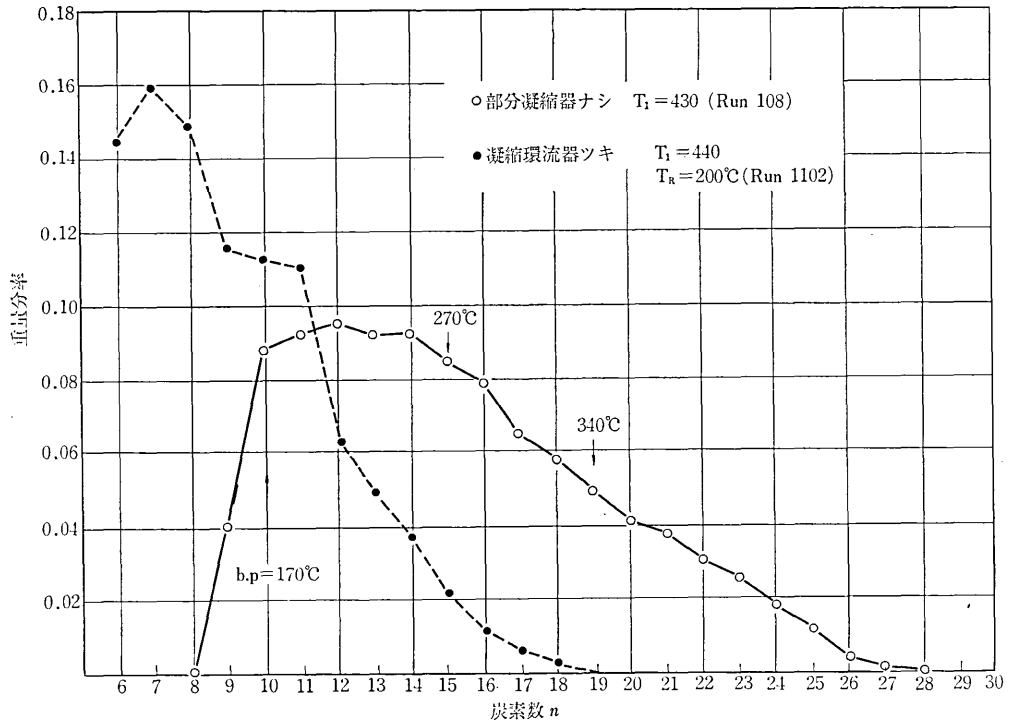


図 3 生成油炭素数分布 (PE,  $T_1=400^\circ\text{C}$ ) の比較

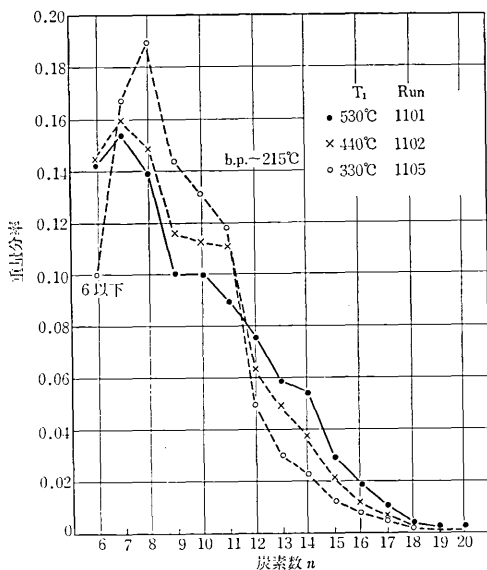


図 4 分解温度  $T_1$  による生成油炭素数分布の比較 (PE)

ている領域であり、見かけの分解速度は投入量 (100 g) をこの時定数 (10分) で割った値に対応している。この部分での前回のデータとの比較は意味を有しない。

PP については生成油の炭素数分布は図 6 に示す如く PE に比してはるかに軽質側 (炭素数の少い側) に寄っており、しかも分解温度  $T_1$  によってこの分布がほぼ一

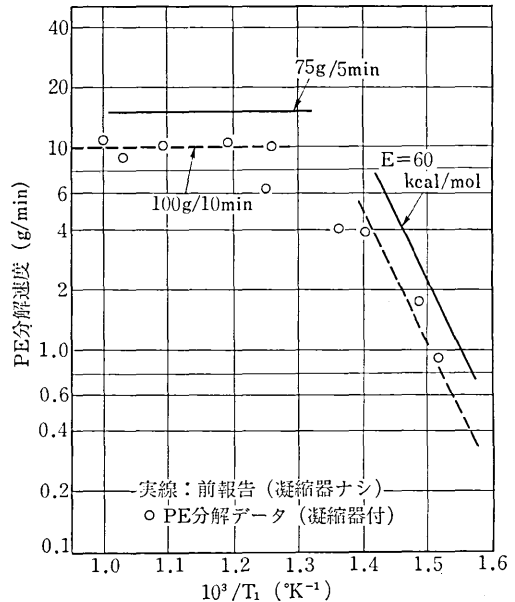


図 5 PE 分解速度のアレニウスプロット

定しているところにその特長を有し、既に報告している単純乾溜型の場合に沸点曲線が分解温度によって変化したのと対照的となっており、これは部分凝縮部の効果と考えることが出来よう。ただし、分解速度については非常にバラツキが大きくなっており、この原因としては継続した実験の後半で測定を行なったため反応器内に析出

表 2 熱分解方式の検討

相	熱 媒 体	プラスチック ス加熱効率	熱 源	問 題 点
	内 容			
気体	不活性燃焼ガス直接接	不良	燃料	生成物中炭化水素分圧小, 気体と溶融体の接触方法
	部分燃焼	?	自己部分酸化	生成物中炭化水素分圧小, 炭素(すす)の生成大
液体	ポリ浴	良好	外部加熱	固形残渣の排出, ポリ浴の加熱方式
	液体金属	良好	外部加熱	未知
固体	粉粒体流動層浴	良好	燃料+析出炭素	生成物中炭化水素分圧小
	大径蓄熱粒子輸送型	?	同上	未知, 摩耗

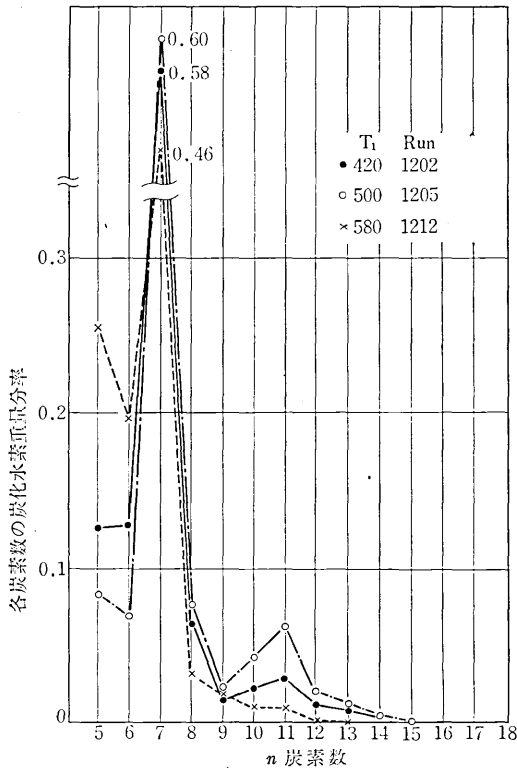


図 6 PP 分解生成油炭素数分布

した炭素の熱伝達に対する阻害作用或いは, PP に含まれる分解阻止剤等の影響とも考えられる。

PE と比較して PP ははるかに分解を受け易く, このため軽質油を得る目的の研究では PE の分解に関して操作条件を決めておくことが出来れば PP の混入は何ら問題とならないと考えられる。

#### 4. 本方法のプロセス化における問題点

技術的に予想される問題として, 分解温度を高くする場合に固体炭素の発生が無視出来ないことが掲げられる。この量は本実験では適格に把握されていないが表 1

に示した実験全体で数 g のオーダーであり, この条件下で PS, PP 等の混入により炭素発生は増加するであろう。

実際の廃棄物処理において不可避となる夾雑物の混入とも考え合わせると, 実装置としては固形残渣を抜き出すに容易な形式を採用することが必要となる。

さらに熱分解が大きな吸熱反応であることから, この熱供給方式の選定も重要であり, さらにまた部分凝縮方式を採用する際には分解部の供給熱量も目的生成油の炭素数によるが, ほぼ数倍加すると予想しなくてはならない。また部分凝縮部では 200°C 以下の低密度の熱エネルギーが回収されることになるが, この有効利用についても検討を要するであろう。

生成ガス分の精製は特に PVC, PAN の混入がある場合に問題になると思われる。

以上から装置形式として考えられる数種について検討を加えたものが表 2 に示されているが, この他にもエネルギー的に効率も問題としてもプラズマ等の応用も考えられて良く, 但しこの際には分解温度が非常に高く, 反応機構その他は全く異質のものとなるであろう。

一般家庭におけるプラスチック製品の占める意味は, これまでの急激な供給増大に伴う社会的な意識及び体制の上でのアンバランスを回復する方向で徐々に明確にされていくであろう。資源, エネルギーの節減の方向に沿ってプラスチックがどのような使われ方をしなければならないかについては種々のレベルで検討を要すると思われるが, その際の一つの大きな因子が最適な処理システムの探索にあるであろうことは明らかである。処理システムの構成では熱分解その他の処理技術の他に都市廃棄プラスチックの収集システムが経済的に大きな意味を有し, これらに関しては別稿において検討が加えられる。(1974年9月2日受理)

#### 引用文献

- 1) 鈴木: 生産研究 25, No.2, 85 (1973).