

プラスチック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

梗概

プラスチック廃棄物処理についてクローズド・システムの観点から、熱分解による軽質油の回収方式の重要性を指摘し、さらにポリオレフィン類の乾留熱分解による油分の回収プロセス開発のための基礎的実験を行なった。単なる乾留方式では分解温度により生成物の沸点が規定されてしまうため、ここでは反応器上部に部分凝縮還流部を取付けることにより反応速度及び生成油組成を独立に制御する方式の可能性について検討した。

問題の背景

都市ゴミ中に増大するプラスチックの与える負のインパクトについては既に多くの議論がなされている。

わが国においてはプラスチック廃棄物の総量は45年度において、約230万に達したといわれ、これはその5年前の生産量に匹敵することから現在の生産量500万ton/yearはそのまま1976年頃の廃棄量に相当するといわれている。

このプラスチック生産量についてはわが国では過去年20% (10年で約10倍) という伸びを示しており、将来このままの率で増大をつづける事は考えられぬにしても、既に現在使用に供されているプラスチックおよそ2000万ton および将来生産されるプラスチックについては、量の莫大さからもその使用後の処理法について、有効な方法を、早急に確立せねばならない時点に到っている。

プラスチックの生産量の伸びの具体的な数字については諸所¹⁾に見られる通りであるが、昭和46年度中に生産された石油化学プラスチックのうちポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、塩化

ビニル(PVC)のいわゆる汎用プラスチックの総和は全プラスチック生産量の約70%に達することから、当面はこれらの樹脂の処理法が重要な問題であろう。

これら樹脂が原料である石油から製造される過程における流れの概略は図1に示されるようになっていいる。周知のごとく石油化学はその原料のほとんどをナフサ(粗ガソリン)により、これを熱分野にかけてエチレン、プロピレン等を製造しており、これが目下対象とする汎用プラスチックの原料となっている。原油の1割弱がナフサとして用いられ、そのうち2割強がプラスチック製造に用いられる。この原油からプラスチックへの流れは現在全く一方的であり、使用に供された後のプラスチックの多くは、燃焼、埋立、棄却等の形で自然に放出されているのである。

廃棄されるプラスチックのうち一部は、産業(原料業、加工業)から排出されるものであり、この一部は既に再生産業の手により、溶融-夾雑物除去-再生ペレッ

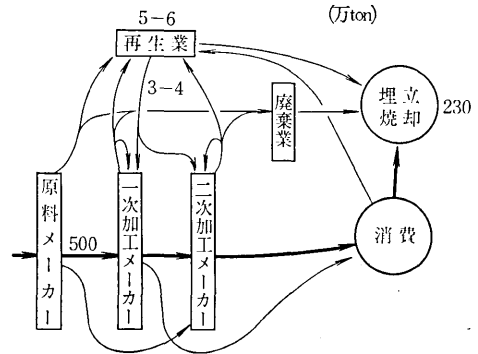


図2 現在の再生システム

ト化がなされ、低級(off-grade)製品として用いられており、この様子は図2に示される通りである。産業廃棄物のごとく、単品で純度が高く、多量に排出されるものについては、現在の社会システムの中でもある程度処理されて来たとはいえ、この形で処理されているのは年4~5万ton程度であり、さらに、この方法の欠点として、一見リサイクル使用のごとく見えるプラスチックが、熱履歴による劣化のために再生処理を繰返し行なう事は出来ないため、最終廃棄は埋

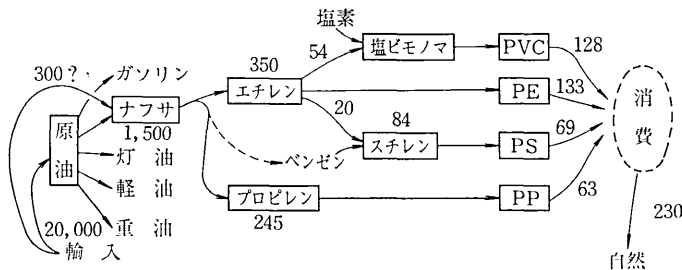


図1 プラスチックへの石油の流れ(46年度 万トン)

* 東京大学生産技術研究所 第4部

立、焼却に依らねばならないところである。

クローズド・サイクル

都市ゴミとしてのプラスチックを含み、プラスチック廃棄物については、原理的にはクローズド・システムの考え方により処理することが、炭化水素資源節約の観点並びに汚染防除の観点から必要となってくるであろう。

クローズド・システムは原則として、成るべく小さい径路により閉じた、サイクルを構成することが重要であり、これにより、そのシステムと周囲のシステムとの干渉が少なくなることにより (1) 付加価値の高い状態で使用することが出来、(2) 混合物の分離という多大なエネルギーを要する仕事を避けることが出来るため、エネルギー汚染等二次的な汚染を最小にすることが出来るのである²⁾。

この観点から、プラスチックについてもたとえば容器その他循環使用出来るものは可能な限り循環使用するのが良いといえ、その次の段階として再生品としての利用が適当と考えられる。しかし前述のごとくこの再生利用には限界があり、このためさらに次の策として熱分解等によってプラスチック原料の回収が重要性をもって来る訳になる。PS に関しては熱分解により、モノマー(スチレン)が高収率で回収出来る事が知られており、PE, PP についてはモノマー回収は技術的に難しく、むしろその一段前のナフサへの還元が、可能性を有している。PVC はサイクル中に塩素を導入するため、炭化水素としてのリサイクル使用は本来難しく、熱分解では、HCl を回収するにとどまる。すなわち常識的なプラスチック・サイクルとして図3のような径路が当面確立される必要を有しており、技術的には PE・PP 等ポリオレフィン系プラスチックの熱分解によるナフサ(軽質油)の回収が現実的に重要な問題となろう。

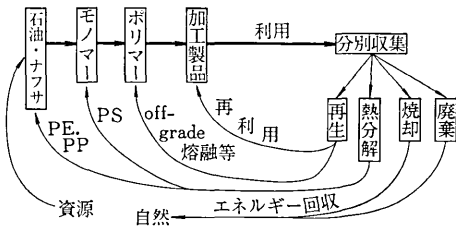


図3 最終的なプラスチック・システム

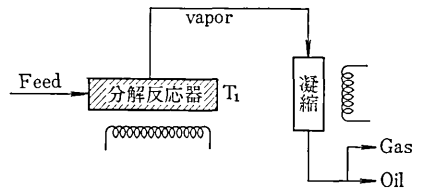
既に PE 等は加熱により容易に低分子化することが知られており、いくつかの応用研究もわが国においてなされている。その多くは軽・重油等燃料油がその最終製品として得られている。

本研究では軽質油の回収を目的とし、適当な操作条件によって効率良く軽質油を得る装置、プロセスを設計するための工学的基礎データを得るためにいくつかの実験を継続しており、その報告を以下に行なう。

乾留式熱分解実験

最も簡単な形式の熱分解方式として外部加熱式の乾留型を採用し、PE, PP の回分式熱分解を行なった。通常の乾留(図4(a))では反応部で低分子化して反応温度において気化する成分が、反応器から外部へ取り出される形式となっているため、目的とする成分が低沸点の場合は、分解速度が遅くなり、実用的ではなく、また分解速度を上げるために分解温度を上げると重質油、ワックスが多量に生成することになる。

pattern 1



pattern 2

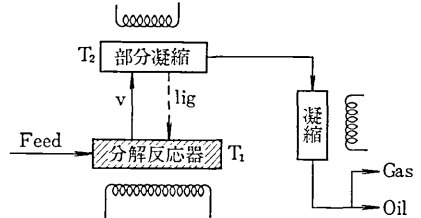


図4 熱分解反応部分のパターン

本研究では乾留槽上部に冷却部を設け、その温度を反応部と独立に調節することにより、流出成分のうち重質成分を還流する方式(図4(2))により軽質油を能率良く得る方法を検討するために基礎的な実験を行なった。

a) 実験装置・方法

装置の概略を図5に示すが、分解部約 2ℓ、上部流出部約 1ℓ の容積を有する内径 50mmφ、反応部 90mmφ のステンレス製筒よりなり、分解部は SCR 制御の定冷河に保たれている。上部流出部は外部をヒーターにより 250°C 一定に保っている。流出部を出た蒸気はクーラー

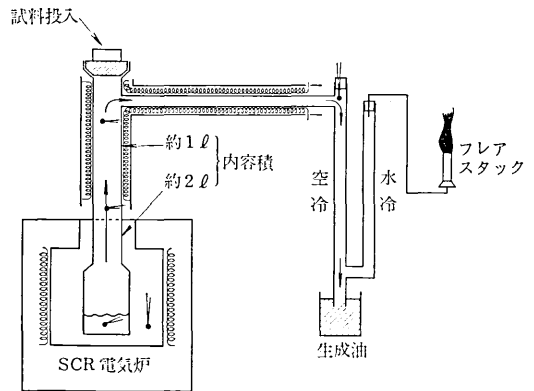


図5 実験装置略図

部分で空冷および水冷により C_8 以上の炭素数を有する成分が濃縮回収される。残りガスはフレア・スタッフで処理する。

実験に使用した PE は高压法によるユカロン ZF-36, PP はノーブレン MH-4 で共に三菱油化の製品である。

サンプルは適量を上部から反応部に投入し、装置内の数点における非定常的温度変化を観測することにより、分解完了時間等を推定することにした。このような回分操作による温度変化パターンの一例を図 6 に示す。图中

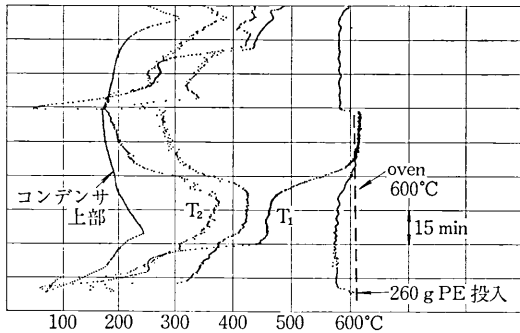


図 6 温度測定例

T_2 の上昇部の幅から概略の分解完了時間が知られる。 T_1 が分解時に大体一定値となっていることから、この温度を反応温度とする。測定例をいくつか表 1 に示す。表中分解時間 (min) とあるのはペレット 75 g を投入して分解完了に要した時間を表す。

表 1 実験結果の例

サンプル	ref.	炉温(°C)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	分解時間(min)
PE	109	550	410	360	40
	108	600	430	350	25
	107	670	460	300	12
	102	700	520	350	5
PP	204	500	380	270	58
	202	550	450	250	22
	201	600	490	200	6
	203	650	530	180	7

b) 分解速度

後述するが、生成油の沸点曲線における中間点温度は条件によりそれ程大きな差はなく、従って平均分子量も大略一定と考えたと分解時間は (C-C) 結合が切れる速度の一つの目安となっていると考えることが出来る。この観点から (75 g 分解時間)⁻¹ を反応部温度 T_1 に対して Arrhenius' plot をすると図 7 に示すようになり图中低温部分から、活性化エネルギーとして約 60 kcal/mole を得る。これは既往の文献値⁴⁾に見られる (C-C) 開裂の活性化エネルギーと大略等しい。

高温部(图中 $10^3/T$ の小さい部分) で速度が一定値に収束するのは、装置的な問題と見られ、反応器の伝熱の時定数が約 5 min と推定されることから、この影響が支配的となっているのであろう。

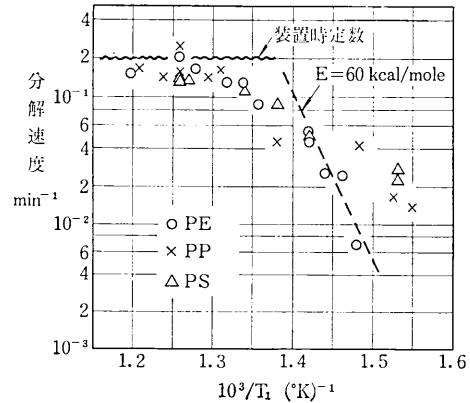


図 7 分解速度のアレニウス・プロット

さらに投入量を変化させて測定を行なう必要があると思われる、目下検討中である。

c) 生成油の性質

生成した油は、臭香、赤外吸収、色、炭素の発生が少いこと等からほとんどがオレフィンとして回収されていると考えられる。油の回収率は、投入量がまだ装置の大きさに比して小さいため十分に定量は出来ていないが大体 85~95% 程度である。生成油の色は炉温 550°C 程度で回収される油は淡黄色であり炉温を上げるにつれ茶褐色となっていくが、これにつれ生成油のうち常温で固形となる成分 (C_{20} 以上?) が増し、ガス状で捕獲されずに流出する割合も増していくようである。

生成油は減圧蒸溜により、沸点曲線を作成したが、この例を PE について図 8, PP について図 9 で示す。图中点線で示されているのはパラフィン系の 42.2 API 原油の沸点曲線⁵⁾である。生成油は炉温を上げるに連れ沸

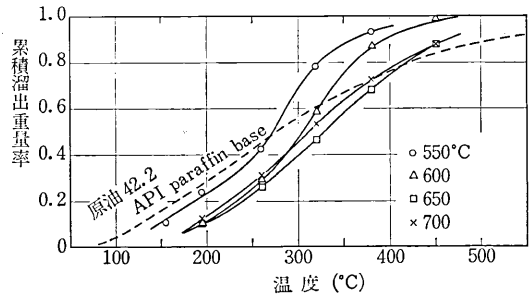


図 8 ポリエチレン分解生成油沸点曲線

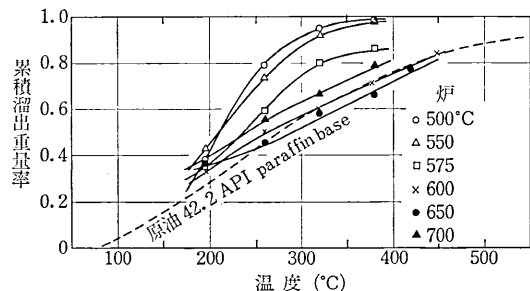


図 9 ポリプロピレン分解生成油沸点曲線

点曲線が横にねた形となって来るが、これは流出量の増加に従って反応器上部の部分還流部の熱交換効率が低下して来るためと思われる。この傾向は PP の方が顕著である。PP の方が PE より軽質成分を多く含むのは、炭素結合の切り易さから予想される通りである。

図から求められる中間流出点温度を炉温に対して示すと図 10 のようになり炉温度によらず大略一定値となり 200~300°C 位の間にあることが解る。

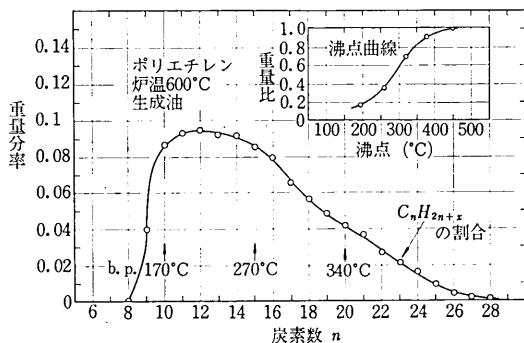


図 10 生成オレフィンの炭素数分布の 1 例

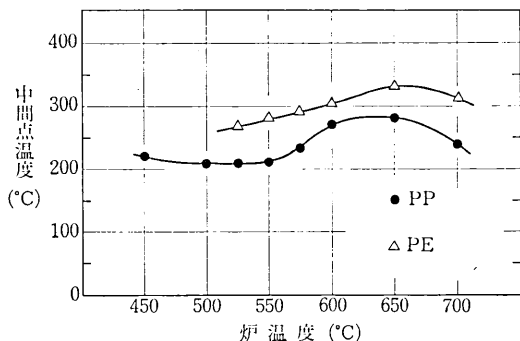


図 11 分解生成油中間点温度 V_1 炉温度

また油の沸点曲線と、炭化水素成分の炭素数分布の対応の一例を図 11 に示す。炭素数分布はガスクロピークの面積 (FID 検出器, カラム OV 17-2 m) から求めたもので、オレフィンおよびパラフィンを含したものと考えて良い。

d) 上部冷却効果促進の効果

分子量分布の n 大の部分の傾きは、先述の通り、反応器上部の冷却部の伝熱効率が大きく効いているものと思われる。現在は外部を 250°C 一定に保つように調節しているが、図 6 に見られるように内部の温度 T_2 は 300°C をはるかに越えている。

生成油の軽質成分の割合を増すためには、さらに上部冷却部の温度、熱交換面積等について検討が必要であるが、ここで一つの試みとして冷却部内部に 1/4in 銅管約

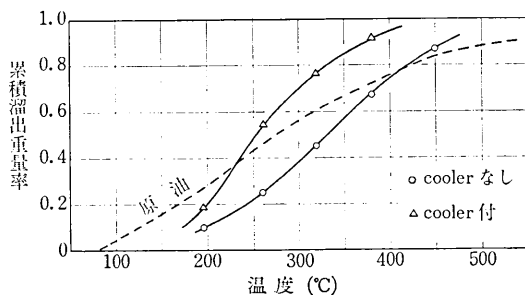


図 12 上部冷却管の油点曲線に対する効果 (炉温度 650°C)

2 m をコイル状にし、内部に沸騰水を流して冷却効果を増大させ、これによる流出油の変化を観察した。生成油の沸点曲線をコイルなしの場合を比較したものを図 12 に示す。明らかに生成油の大幅な軽質化が見られるが、コイル取付けのために反応部の温度降下もあり、定量的検討をするまでっていない。

おわりに

ここでは触れていないが同様にポリスチレンの熱分解では乾留方式によりスチレン・モノマーが液状生成物中の 80% 以上を占め、また炭素生成が無視出来ない事が解っている。

以上プラスチック廃棄物の処理法として、クローズド・システム化の観点から熱分解による軽質油の回収に着目し、乾留法によるポリオレフィンの熱分解の基礎的な検討を行なった。上部に冷却部を付加した乾留法により軽質油をある程度効率良く、回収出来るものと思われる。

将来の検討事項としては、冷却部の熱交換効率を上げるための装置の問題、加熱方式の検討およびそれに伴う諸問題が技術的な問題として残されている。

プラスチック・サイクルの面からは大きな問題としてここで除外した PVC の処理法、あるいは使用法に関しての政策面も含んだ検討が PVC の優れた性能をより生かす意味からも重要な問題となろう。プラスチックは人間が作り出した極めて非自然な物質である以上、人間の手により処理をする方法を確立する事が、重要である。

(1972 年 12 月 18 日受理)

参考文献

- 1) たとえばプラスチック: 各年 5 月号, 石油化学工業年鑑, 本臨時事業研究中村報告, 白石・妹尾報告等。
- 2) 河添・鈴木: “環境保全における系内処理の考え方と役割”, 化学工場 16, No. 11, 24 (1972)
- 3) たとえば Anderson, D. A. and Freeman, E. S., J. Polymer Sci., 54, 253 (1961)
- 4) Nelson, W. L.: Petroleum Refinery Engineering, McGraw-Hill Co. (1958)
- 5) 政策科学研究所: IPS-CR-70-04 (1971)