



Title	廃プラスチック混合物の連続油化プロセスの開発
Author(s)	増田, 隆夫
Citation	混相流, 13(2), 101-108 https://doi.org/10.3811/jjmf.13.101
Issue Date	1999
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70850
Rights	著作権は日本混相流学会に帰属する
Type	journal article
File Information	JJMF13.103.pdf



廃プラスチック混合物の連続油化プロセスの開発*

Process of Continuous Conversion of Waste Plastic Mixture to Fuels

増 田 隆 夫**

MASUDA Takao

Abstract A Increasing amount of waste plastics which causes serious pollution problem is a cheap and abundant source of chemicals and energy. The chemical recycling method, which converts waste plastics to useful hydrocarbons and monomers of the plastics, is recognized as a useful approach. The waste generated from factories is almost a specific resin, and the chemical recycle technology is being established for each plastics. However, the waste generated from household is mixture of the waste plastics. The technology developed for each plastics from factories is scarcely applicable for the waste from household. Here, a possible process, which enables to convert the mixture of waste plastics to fuels, is proposed. The key technologies of this process are; one is the usage of steam as a carrier gas, which accelerates the hydrolysis of oxygen-containing resin, the second the iron and Ni supporting REY zeolite catalysts, which show high activity in steam atmosphere, the third is a new type reactor with moved particles as a heat-medium for the pyrolysis. The utility of this process was examined by applying it to recover fuels from the mixture of poly-ethylene and poly (ethylene-terephthalate).

Keywords: waste plastics, chemical recycle, iron catalyst, fuels, zeolite catalyst

1. 背景と目的

プラスチックは、構造物や包装などの広い分野で大量に使用されており、それにともないプラスチックの廃棄物量も急増している。廃プラスチックの処理技術の確立が要請されている。

プラスチックは石油を原料として高度に設計・製造されたものであるため、廃プラスチックの処理として、プラスチックを分解してガスあるいはオイルに変換(油化)して再利用するケミカルリサイクル法が望ましい[1,2]。得られるガス、オイルはその性状によって、燃料として熱エネルギーに変換したり、化学原料として利用し、状況に応じて改質してガソリンにして輸送用燃料にすることができる。

廃プラスチックのケミカルリサイクルは大きく

分けて次の二つの工程に分けられる。

- 1)熱分解工程：プラスチックの粗オイル化
- 2)接触分解工程：熱分解により得られる分解油の高品質化

嵩高いプラスチックを収集する際の輸送コストの点から、廃プラスチックが排出される地域ごとに熱分解プラントを建設し、生成する粗オイルを県や府単位で建設する接触分解プラントに集めて高品位燃料油にするプロセスが望ましい[3~5]。

しかし、このプロセスの要素技術の構築に関する研究の多くは特定のプラスチックが排出される産業廃棄物を対象としたものであり、家庭から排出されるような混合プラスチックに関する研究は殆ど見られない。家庭から排出される際の分別回収やプラスチックの比重差を利用した分別を実施し

* 1999.4.22 受付

** 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

TEL (075)753-5583 FAX (075)761-7695 E-mail : takao@cheme.kyoto-u.ac.jp

ても、廃プラスチック中にはプラスチック可塑剤や微量の PET が含まれる。PET や可塑剤を熱分解する際に、フタル酸系の昇華性物質(例えばテレフタル酸で昇華点はおおよそ 300 °C)が発生し、配管閉塞や多量の残さが反応器内に蓄積するなどの問題が、装置の連続運転を困難にしている。

そこで、ここではこれらの問題を解決するために我々が実施した研究結果の中で、熱分解工程を中心に紹介する。

2. 熱分解工程

廃プラスチックの組成はおおよそ PE に代表されるポリオレフィン(PO)が 68.6%、PS が 15.7%、PET が 6.7%、PVC が 9%である (1996 年度京都府)。分別により PVC がほぼ取り除かれ、PET が若干残存することになる。PO と PS は 673 K 以上で容易に熱分解する。そのため、分別後のプラスチックの処理を困難としているものは PET に代表されるポリエステル系樹脂である。そこで、ここでは PET の分解を中心に説明する。

2. 1 雰囲気ガスとしての水蒸気の使用 [6]

熱分解プロセスを地域ごとに建設することを考慮すると、窒素を雰囲気ガスとして使用することはコストの面で困難である。そのため、熱分解時に副生するガスを燃料として発生させる水蒸気を雰囲気ガスとして用いることを検討した。雰囲気ガスの水蒸気分圧を変えて熱天秤を用いて測定した PET の重量変化を Fig.1 に示す。Fig.1 より、TG 曲線は低温側にシフトして

おり、水蒸気存在が PET の分解を促進していることがわかる。また、水蒸気存在により残渣を減少させることが可能である。

Fig.2 は 783 K で残渣量に与える雰囲気ガス中の水蒸気分率の影響を示す。Fig.2 より昇温速度が変わっても雰囲気中の水蒸気の割合と残さ量の関係は一つ

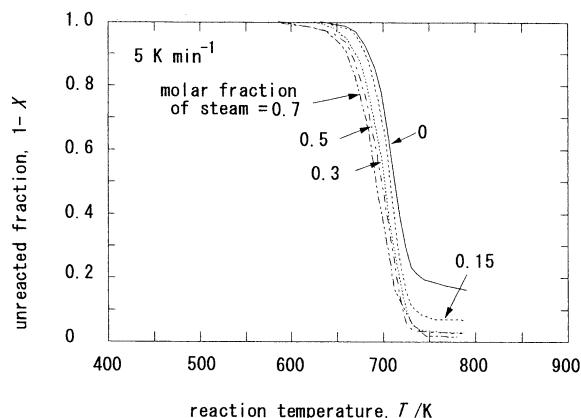


Fig.1 TG-curves of PET in steam atmosphere.

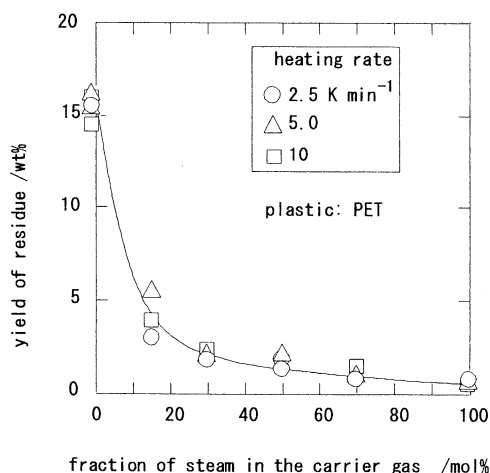


Fig.2 Relation between amounts of carbonaceous residue and the molar fraction of steam.

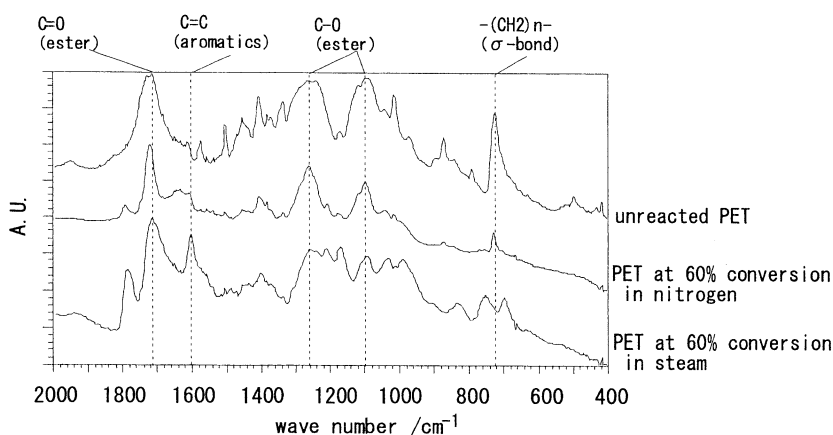


Fig.3 FT-IR spectra of partially reacted PET in steam and nitrogen atmospheres, and fresh one.

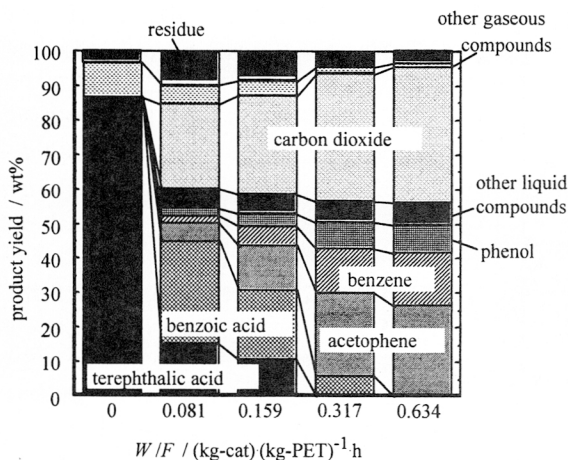


Fig.4 Product yields at different time factor.

の曲線で表せ、昇温速度の影響は見られない。窒素雰囲気では 15%程度あった残渣が、100%水蒸気雰囲気下で、1%以下になることがわかる。

そこで、水蒸気の存在が PET の分解に与える影響を明らかにするために、窒素雰囲気、窒素(30%) + 水蒸気(70%)雰囲気下反応率が 60%時の未反応物質の FT-IR スペクトルを測定した。その結果を Fig.3 に示す。水蒸気が存在するとエステル結合が消失し、末端フェニル基が生成することがわかる。これは水蒸気によって PET のエステル結合の加水分解が進行することを示す。また、連続装置により PET を水蒸気中で分解したところ PET の化学式から予想される量のテレフタル酸を得た。このことから水蒸気中、PET は加水分解によって分解することが分かる。その結果、一般ゴミからの分別回収された PET もしくは産業廃棄物として PET まとめて収集された場合、水蒸気雰囲気下での加水分解反応により高純度のテレフタル酸が PET の化学式から計算される理論量が得られる。このモノマーは PET の原料として再利用することができる。

これらの知見を基にして昇温速度を変えて得られた TG 曲線を解析した。その結果、PET の熱分解は式(1)で表せることがわかった。

$$a \frac{dX}{dT} = 3.8 \times 10^{13} \exp \left[-\frac{2.0 \times 10^5}{RT} \right] (1-X)^{0.5} + 8.0 \times 10^5 P_w \exp \left[-\frac{1.6 \times 10^5}{RT} \right] (1-X)^{0.5} \quad (1)$$

ここで、X: 反応率、a: 昇温速度[K s⁻¹]、P_w: 水蒸

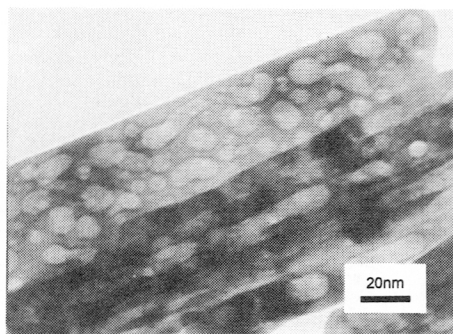


Fig.5 TEM photograph of FeOOH treated at 773 K.

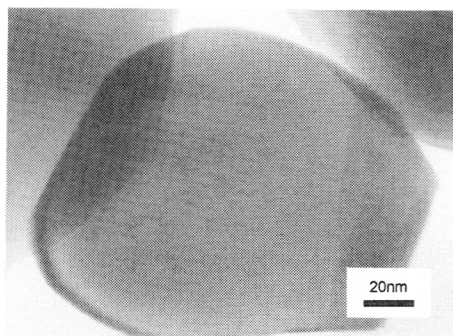


Fig.6 TEM photograph of commercial Fe₂O₃.

気分圧である。

また、混合廃プラスチックの主構成樹脂である PO の代表的な樹脂の PE の熱分解挙動は水蒸気の存在に影響を受けなかった。

2. 2 水蒸気雰囲気下の接触熱分解 [7]

前述のように一般ゴミには PET を分別回収した後も PET に代表されるポリエステルが種々のプラスチックと組合わさって残存する(衣服、プラスチック製品、可塑剤)。これらを熱分解したときにはテレフタル酸に代表されるフタル酸系物質が発生する。これらが油化プロセスの配管閉塞を引き起こす。このような場合にはこれら昇華性物質であるフタル酸を熱分解時に他の成分に転換する必要がある。

このような目的のため安価な触媒を探索した。まず、テレフタル酸の官能基であるカルボキシル基と反応しやすい物質として遷移金属が考えられる。そこで、鉄族について触媒のスクリーニングテストを行った。その結果、水蒸気雰囲気下、水酸化鉄が最も高い活性を示し、テレフタル酸のカ

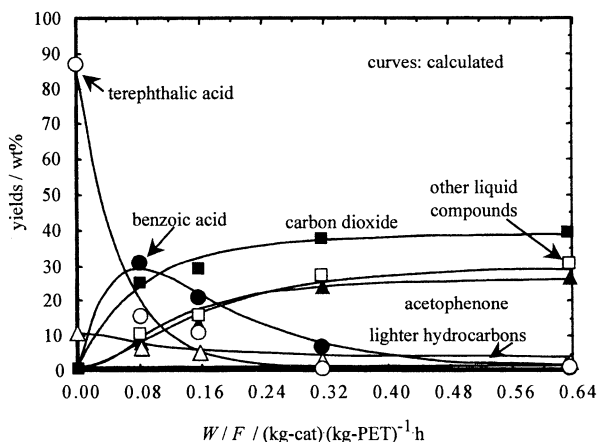


Fig.7 Product yield distribution at different W/F .

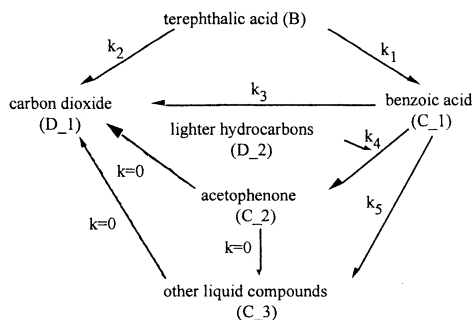


Fig.8 Reaction pathway of decomposition of PET over FeOOH catalyst in steam atmosphere.

ルボキシル基を効果的に取り除いた。

Fig.4 は time factor (W/F) を変化させて 773 K、水蒸気雰囲気下水酸化鉄による PET の分解反応を実施したときの生成物収率を表す (W : 触媒量、 F : 原料供給速度)。Fig.4 より、 W/F が 0.634 で昇華性物質 (テレフタル酸、安息香酸) がすべて分解できることがわかる。一見、二酸化炭素が多量に生成するように見られる。しかし、本法は PET を分別回収した後に残る微小のポリエステルを対象としており、実際に処理する一般廃棄物としてのプラスチックの全体から判断すると発生する二酸化炭素量は数%以下のわずかな量に相当する。また、この方法により、ケミカルリサイクルのプラントの配管閉塞を防ぐことができる。

そこで、反応温度下水酸化鉄の性状を調べるため、水蒸気雰囲気下、反応温度に加熱した。得られた試料の結晶構造を XRD で調べたところ、処理後に水酸化鉄はバルク的には酸化鉄の状態であった。しかし、スクリーニングテストにおいて、酸化鉄はほとんど活性を示さなかった。そこで、TEM によって微結晶構造を観測した。

Fig.5 は反応温度で処理後の水酸化鉄の TEM 像を示す。一方、Fig.6 は活性のない酸化鉄の TEM 像を示す。活性の無かった酸化鉄は細孔のない粒子であった。一方、調製時の水酸化鉄はスリット状の微細孔が存在し、処理後には微細孔が 6-10 nm の細孔まで発達した。その細孔内に活性サイトが存在するため、水酸化鉄由来の試料はバルク的には酸化鉄であるが活性を示したものと考えられる。

次に反応器を設計する上で必要な速度解析を行った。Fig.7 は W/F と生成物収率の関係を表す。Fig.7 よりテレフタル酸から脱炭酸が進行して安息香酸が生成し、さらに脱炭酸が進んでアセトフェノンやその他の液状物 (主にベンゼンとフェノール) になる。この反応の進行にともない二酸化炭素が生成する。このような反応を表現するために Fig.8 で表される反応機構を想定した。この機構に従い各成分の物質収支式を次式のように求めた。

$$\begin{aligned} \frac{df_B}{d(W/F)} &= -(k_1 + k_2)f_B \\ \frac{df_{C_1}}{d(W/F)} &= k_1f_B - (k_3 + k_5)f_{C_1} - k_4f_{C_1}f_{D_2}C_0\kappa \\ \frac{df_{C_2}}{d(W/F)} &= k_4f_{C_1}f_{D_2}C_0 \\ \frac{df_{C_3}}{d(W/F)} &= k_5f_{C_1} \\ \frac{df_{D_1}}{d(W/F)} &= k_2f_B + k_3f_{C_1} \\ \frac{df_{D_2}}{d(W/F)} &= -k_4f_{C_1}f_{D_2}C_0\kappa \end{aligned} \quad (2)$$

式中 f は重量分率を、 κ は分子量から計算される定数を表す [7]。上式を用いて計算した結果を Fig.7 の実線で表す。図より計算線は実験値の傾向をよく表していることがわかる。

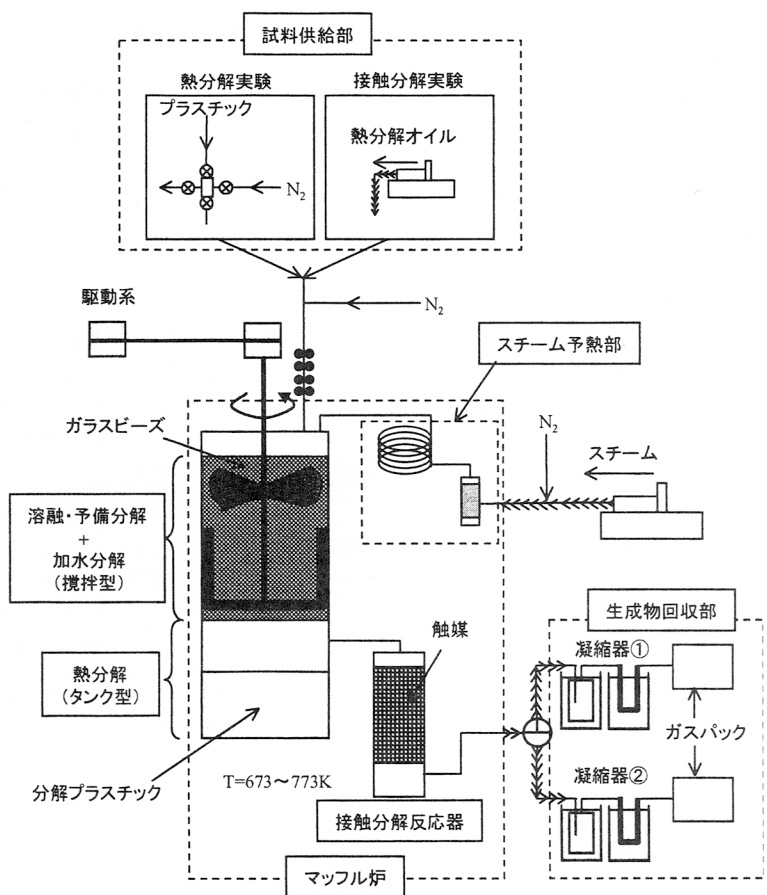


Fig.9 Schematic diagram of reactor system including pyrolytic reactor with moving particles as heat-medium.

2. 3 連続熱分解

2. 3. 1 タンク型およびトリクルベッド型熱分解装置

上記の結果を実装置に近い状態で確認するため、タンク型反応器を用いて水蒸気雰囲気下 PET を回分式で熱分解を行った。しかし、高粘性のゲル状態となり水蒸気との接触が悪く、多量の残さを生成した。水蒸気を雰囲気として用いる本反応の特徴を生かすにはタンク型の反応装置の使用は難しいと考えられる。

水蒸気との接触効率を向上させるため、トリクルベッド型反応器を用いて実験を行った。反応器は径 100 mm、高さ 500 mm のステンレス製である。充填物として不活性のガラスビーズを用いた。プラスチックは反応器上部から供給され、熔融後、充填物の隙間を流れる。水蒸気は上部から下部に

流し、プラスチックの融液と接触させる。しかし、トリクルベッド型反応器では充填物上部にプラスチックが供給されるため、この部分への熱供給速度を上げる必要がある。そのため、反応終了時には充填層上部に WAX 状の固形物が堆積した。

2. 3. 2 熱媒体粒子攪拌式熱分解装置 [8]

Fig.9 に示すベンチスケールの全く新しい熱媒体粒子攪拌式熱分解装置を試作した。本装置の構成は、試料供給部、攪拌型反応器、タンク型反応器、固定層接触分解反応器、マッフル炉、スチーム予熱部、分解生成物回収部から成る。まず、攪拌型反応器内の充填物上部に供給されたプラスチックを充填物とともに 2 つの攪拌翼(上部：

プロペラ翼、下部：アンカー翼、実装置ではリボン型の攪拌翼が望ましい)で攪拌する。このような形式にすることで、充填物全体がゆっくり移動し、熱媒体として利用することができる。さらに、スチームとの接触効率を高くできる。この充填物が攪拌される領域では主に、プラスチックの溶融・予備分解と PET などの縮重合プラスチックの加水分解を行う。また、この方式により溶融プラスチックのホールドアップを大きくすることができる。また分解不十分なプラスチックをその下部に設けたタンク型反応器で分解させる。分解生成物蒸気は FeOOH 触媒を充填した接触分解反応器に送り、配管閉塞の原因となる昇華性物質を分解した後、生成物を回収部に捕集する。

Fig.10 はコールドモデルの結果を示す。白色の

セラミックス粒子がガラスビーズと混合されてゆく様子がわかる。8 rpm の速度で 90 s 後に粒子は十分混合されている。反応温度 500 °C において、90 s は PE の分解がほとんど終了する時間である。また、水蒸気中では PET の加水分解が完了している。つまり、熱媒体粒子に付着したプラスチックが粒子とともに装置全体に行き渡るまでに分解し終わることを示す。

そこで、この方法で PE・PET 混合系についてスチーム雰囲気下で連続熱分解実験を行った(PE : PET=15:2 ; 質量比)。Fig.11 に熱分解生成物の炭素数分布図を示す(図中の feed oil)。図よりガソリン成分から重質成分まで幅広い分布を持つ。C20+の重質成分が 37.5wt% も含むことが分かった。また、充填物を攪拌しない場合、充填物上部に塊状の炭素質の固形物が生成したが、充填物を攪拌することにより付着物が充填物全体に均一に分散されていた。この様に攪拌することで、伝熱律速状態を回避でき、装置のスケールアップが容易となることがわかった。また、FeOOH 触媒の分解活性により PET 由来の昇華性物質は観察されないと同時に、WAX 成分は全く生成しなかった。またガス発生量と組

成は実験中変化せず、FeOOH 触媒の活性が安定であることが分かった。以上より、本方式のように充填物を攪拌し、熱分解工程で FeOOH 触媒を用いることで長期連続運転が可能となることが実証された。

また、実際の廃プラスチックには夾雑物や生ゴミが混入し、それが反応器内に堆積したり、炭化物となる。そこで、本方式により充填物をゆっくり攪拌しながら一部反応器外に、取り出し、夾雑物を取り除くとともに燃焼再生することで、反応器内への夾雑物の蓄積を回避できる。このことは従来のタンク式反応器では困難であった。このように本法(水蒸気導入、熱媒体粒子攪拌式熱分解装置)は有用性であると考えられる。

3. 接触分解工程 [3~5,8]

PE の熱分解油は水蒸気雰囲気下、Ni-REY 触媒により軽油、ガソリン等に分解できることが分かっている。そこで、上記の熱媒体粒子攪拌式熱分解装置で得られた重質油を Ni-REY 触媒によって 400 °C、水蒸気雰囲気下で接触分解させたときの生成物の炭素数分布を Fig.11 に示す。C7~C10 に

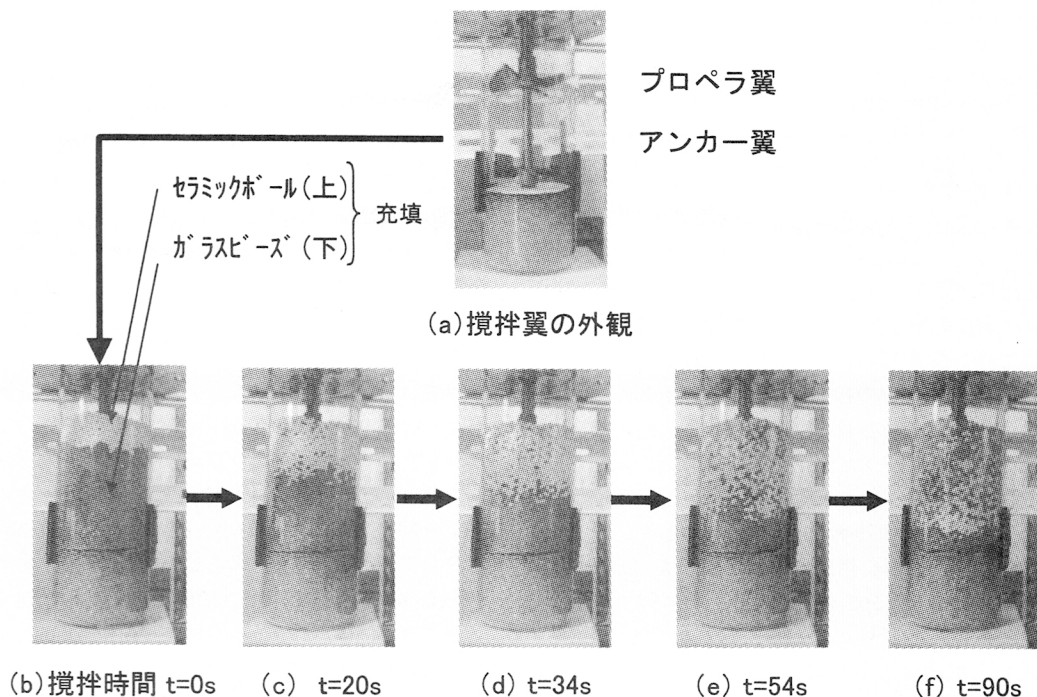


Fig.10 Movement of particles in cold model of pyrolytic reactor with moving particles as heat-medium.

ピークを持ち、市販の灯油の分布と非常に類似していることから、回収したオイルを燃料油として利用できることが分かった。また、ガス成分(C1～C4)の収率が低い。これは今回使用した触媒の粒子径が固定層への適用を考慮しているため 0.84～2.38mm とかなり大きく、物質移動の影響が現れたため反応器上部で生成した油状成分の過分解を抑制できたためだと考えられる。

4. 連続油化プラント

3章までに述べた方法によりパイロットプラントが建設され実証試験が実施されている。Fig.12 はプラントのフローを示す。まず、プラスチックが熱媒体粒子攪拌式熱分解装置に投入され、水蒸気雰囲気下加水分解が促進されながら粗分解する。生成した WAX、昇華性物質、超重質成分の蒸気は水酸化鉄触媒層で分解して重質油まで分解される。さらに、ゼオライト触媒層で軽油～ガソリン成分まで分解される。Table 1 に生成物収率の一例を示す。水酸化鉄触媒層出口においてさえ、燃料油(ガソリン～軽油)が 46.7wt%、重質油が 62wt%の収率が得られる。ゼオライト触

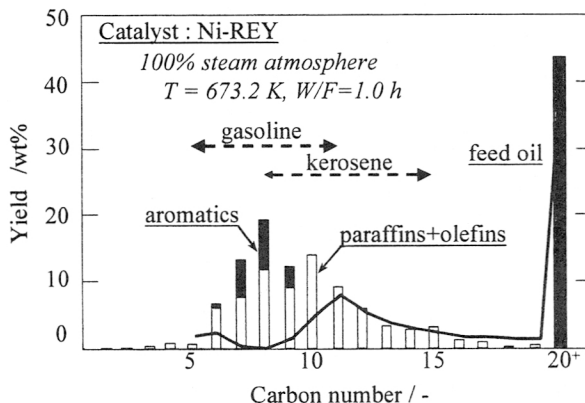


Fig.11 Carbon number distributions of products at outlets of pyrolytic reactor and catalytic cracking reactor.

Table 1 Product yields

	outlet of reactor with FeOOH	outlet of reactor with zeolite
gas (C1-C4)	2.1 wt%	13.5
fuel(C5-C19)	46.7	52.4
heavy oil(C20+)	50.3	33.9
others	0.9	0.2

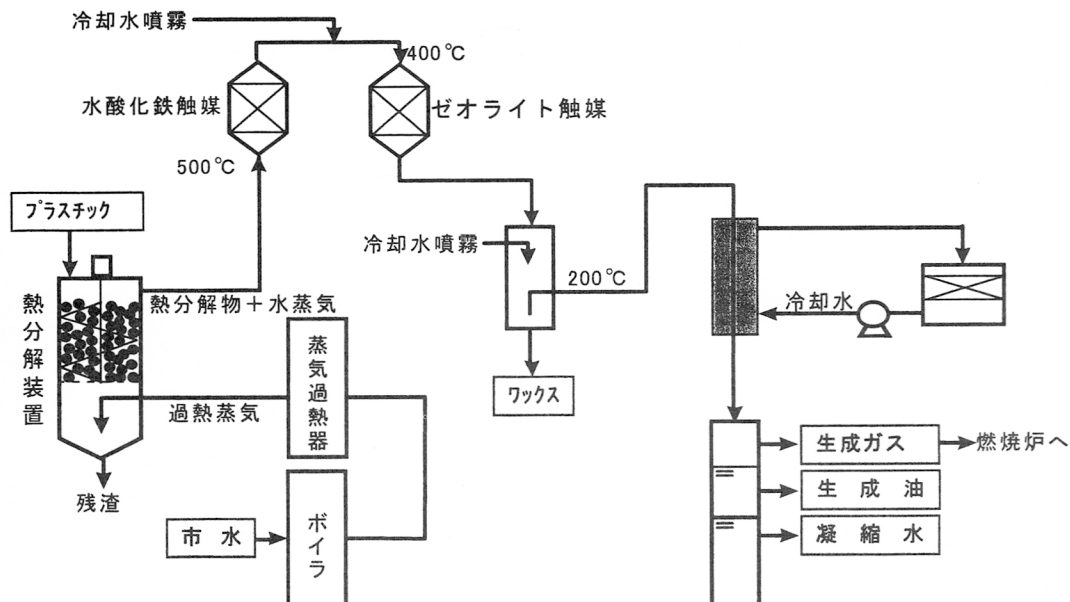


Fig.12 Process flow of pilot plant for continuous conversion of waste plastics to fuels (supplied by NGK Insulators, LTD).

媒層出口では燃料ガスが13.5wt%、燃料油が52.4wt%、重質油が34wt%となり、軽質化が進行している。重質油を熱分解炉入り口にリサイクルすることで、燃料油の収率が72.4wt%に向上できることが分かっている。また、心配された熱分解層での残さの蓄積や昇華性物質による配管閉塞も回避されている。この様にパイロットプラントにおいても本プロセスの妥当性が検証されている。

5. あとがき

今回紹介した触媒、反応条件、装置により廃プラスチックの軽質油への転換が可能である。しかし、混合廃プラスチックには僅かに塩素含有プラスチックが残存している。そのため、上記プロセスで最終的に得られる燃料油には微量の塩素含有炭化水素が含まれると考えられる。ケミカルリサイクルを完全なプロセスとするには、この塩素化炭化水素からの塩素除去法を完成することが残された課題と考えられる。

参考文献

- [1] 橋本健治・増田隆夫、廃プラスチックの油化技術の進展：高分子、Vol.45, pp. 311-315(1996).
- [2] 橋本健治・増田隆夫、廃プラスチックからのガソリン製造技術：工業材料、Vol.45, pp.119-123(1997).
- [3] Songip, A.R., Masuda, T., Kuwahara, H. and Hashimoto, K., Test to Screen Catalysts for Reforming Heavy Oil from Waste Plastics, Appl. Catal.: B, Vol.2, pp.153-164 (1993).
- [4] Songip, A.R., Masuda, T., Kuwahara, H. and Hashimoto, K., Kinetic Studies for Catalytic Cracking of Heavy Oil from Waste Plastics over REY Zeolite, Energy & Fuels, Vol.8, pp.131-135(1994).
- [5] 増田隆夫・向井紳・秋山崇・藤方恒博・橋本健治、REY ゼオライト触媒による廃プラスチック熱分解油の接触分解反応の活性劣化、化工論文集, Vol.21, pp.1133-1139(1995).
- [6] Masuda, T., Miwa, Y., Tamagawa, A., Mukai, S. R., Hashimoto, K. and Ikeda, Y., Degradation of Waste Poly(ethylene Terephthalate) in a Steam Atmosphere to Recover Terephthalic Acid and to Minimize Carbonaceous Residue, Polym. Degrad. Stab., Vol.58, pp.315-320(1997).
- [7] Masuda, T., Miwa, Y., Hashimoto, K. and Ikeda, Y., Recovery of Oil from Waste Poly(ethylene Terephthalate) without Producing any Sublimate Materials, Polym. Degrad. Stab., Vol.61, pp.217-224(1998).
- [8] Masuda, T., Kuwahara, H., Mukai, S.R. and Hashimoto, K., Production of High Quality Gasoline from Waste Polyethylene Derived Heavy Oil over Ni-REY Catalyst in Steam Atmosphere, Chem.Eng.Sci., in press.