

ますただかお くしのたつひこ むかいしん はしもとけんじ
(京大・工) ○増田 隆夫・串野 達彦・向井 紳・橋本 健治
よしだしゅういち
(日本ガイシ) 吉田 修一

1. 緒言

混合廃プラスチックのケミカルリサイクルにおいて、PET 樹脂由来の昇華性物質による配管閉塞などの問題により長期的に連続運転可能なプロセスがいまだ確立されていない。本研究室ではこれら昇華性物質を分解する新しい熱分解法^{1,2)}と、熱分解油を軽質燃料油へ転換する接触分解を組み合わせた2段階プロセスを提案した^{3,4)}。これらプロセスでは安価な水蒸気を雰囲気ガスとして用いる。そこで、これまでの知見を基に今回新たにベンチスケールの装置を試作し、提案してきた熱分解と接触分解の2段階プロセスによる廃プラスチック連続油化の妥当性について、PE と PET の混合系を用いて検討し、高収率で付加価値の高い燃料油に転換できることが分かったので報告する。

2. 実験方法

2.1 プラスチック: 実験にはポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレン(PE)、ポリカーボネート(PC)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ナイロン 6(N6)、ナイロン 6,6(N6,6)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)を用いた。

2.2 連続熱分解: Fig.1 に示すようなベンチスケールの装置を試作した。本装置の構成は、試料供給部、攪拌型反応器(φ55mm×H100mm)、タンク型反応器(φ55mm×H70mm)、固定層接触分解反応器(φ40mm×H80mm)、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)で攪拌する。このような形式にすることで、充填物全体を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。この部分では主に、プラスチックの熔融・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。次に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。そして、分解生成物蒸気を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 FeOOH 触媒によって分解した後、生成物を回収部で捕集する。以上の方法で 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)。

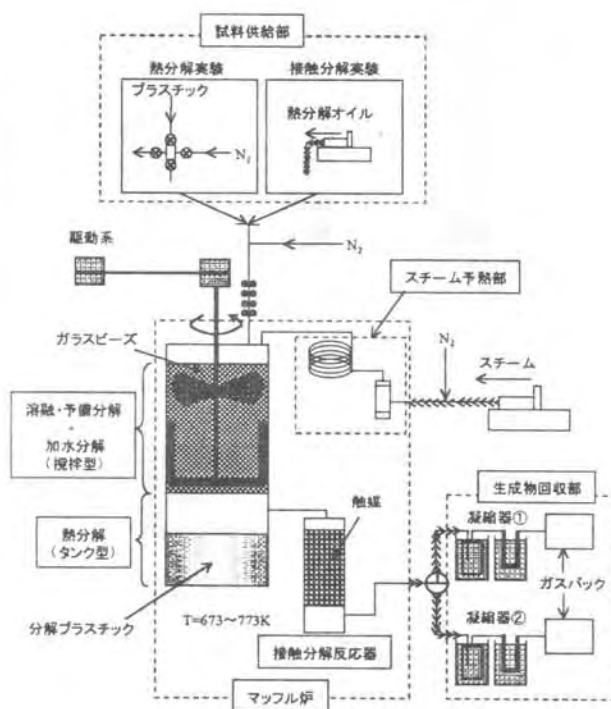


Fig. 1 熱媒体粒子攪拌式反応器。

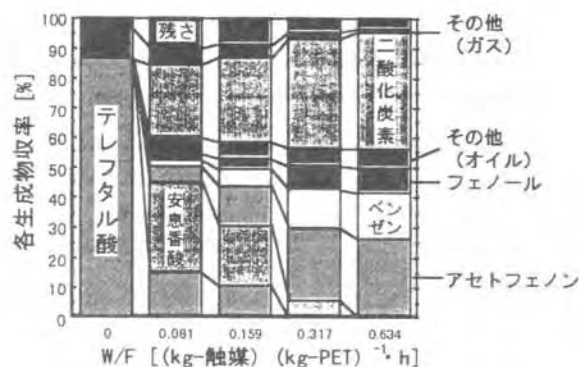


Fig. 2 FeOOH による PET の分解生成物(773 K)。

2.3 連続接触分解: 熱分解実験で回収した重質成分を高品位の燃料油に転換するため、Ni-REY 触媒を用いて接触分解実験を行った⁵⁾。装置は熱分解実験と同様のものを用いたが、熱分解反応器は試料の予熱部として用いている。両実験とも分解生成物の成分について GC-MS により定性分析を、カールフィッシャー水分計と GC により定量分析を行った。

*〒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

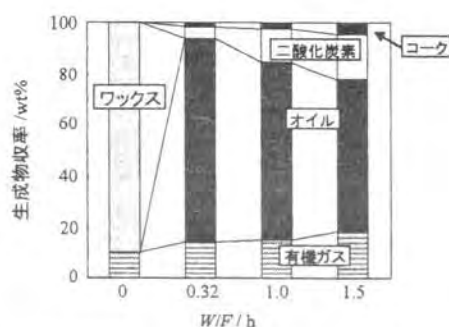


Fig. 3 FeOOH による PE の分解. ($T=773\text{ K}$)

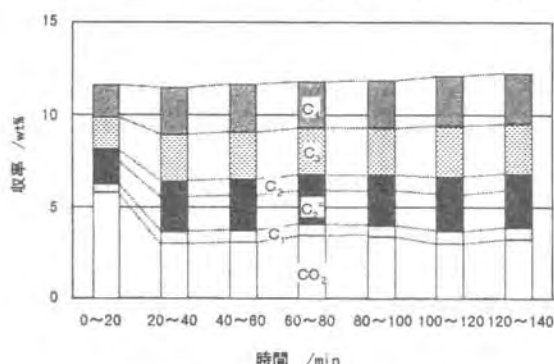


Fig. 3 熱媒体粒子攪拌式反応器.

3. 結果と考察

3.1 熱分解工程: 熱分解工程に用いる FeOOH 触媒が水蒸気雰囲気下で PET および PE の分解に与える影響を調べた結果を Figs.2 と 3 に示す。PET の場合 (Fig.2), 触媒が存在しない場合には水蒸気による加水分解のみが進行して量論量のテレフタル酸が生成する。触媒量の増加にともない、昇華性物質のテレフタル酸や安息香酸が分解し、FeOOH 触媒が昇華性物質の分解に有効であることが分かる。一方、PE の場合 (Fig.3), 黄色の wax が多量に生成した。しかし、触媒が存在する場合には wax は完全に分解して重質油が生成した。また、触媒量 (W) の増加にともない二酸化炭素が増加することから、FeOOH 存在下水蒸気が PE の分解に関与していることが分かる。この様に FeOOH は昇華性物質であるフタル酸の分解以外にも、PE の分解にも活性があることが分かった。

FeOOH 触媒がフタル酸系物質の分解および PE の分解に活性であることがわかったが、この反応に FeOOH の格子酸素が関与する場合には活性は速やかに低下する。そこで、PET の分解時に発生するガス成分の経時変化を測定した。その結果を Fig.4 に示す。図より、生成ガス成分は反応の極初期を除いて一定であり、Figs.2 と 3 に示される反応中に FeOOH の格子酸素が減少するのでは無く、水蒸気から酸素が供給されていることが分る。

ついで、PE と PET の混合物を FeOOH 触媒存在下、水蒸気雰囲気下で分解した。そのときに得られた分解生成物の炭素数分布を Fig. 4 の実線で示す。

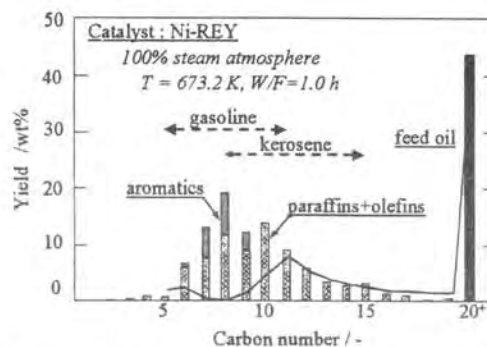


Fig. 5 Ni-REY による PE+PET 分解油の分解生成物の炭素数分布.

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。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。

3.2 接触分解工程: 熱分解実験で得られた重質成分を多く含む固形物をいったん 80℃で保温して流動性のある液状物とし、それを Ni-REY 触媒によって接触分解させたときの生成物の炭素数分布を Fig.4 に示す。C7~C10 にピークを持ち、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。

参考文献

- 1) T.Masuda, Y.Miwa, A.Tamagawa, S.R.Mukai, K.Hashimoto and Y.Ikeda, *Polym. Degrad. Stab.*, **58**, 315-320(1997).
- 2) T.Masuda, Y.Miwa, K.Hashimoto and Y.Ikeda, *Polym. Degrad. Stab.*, **58**, 315(1997).
- 3) A.R.Songip, T.Masuda, H.Kuwahara and K.Hashimoto, *Appl. Catal.*, **B2**, 153 (1993).
- 4) A.R.Songip, T.Masuda, H.Kuwahara and K.Hashimoto, *Energy & Fuels*, **8**, 131(1994), *ibid*, **8**, 136(1994).
- 5) T.Masuda, H.Kuwahara, S.R. Mukai and K.Hashimoto, *proc.15th Intern.Symp. on Chem. React.Eng.*, 258(1998), *Chem.Eng.Sci.*, in press.